ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1866.

Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. WURTZ.

QUATRIEME SÉRIE. — TOME IX.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1866

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LES ÉTHERS SILICIQUES

ET SUR

LE POIDS ATOMIQUE DU SILICIUM ;

PAR MM. C. FRIEDEL ET J.-M. CRAFTS.

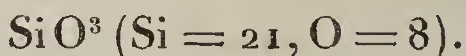
Peu de corps ont donné lieu, pour la fixation de leur poids atomique, à plus de recherches et de discussions que le silicium ; les difficultés et les incertitudes qui ont accompagné cette détermination ne nous étonneront pas, si nous réfléchissons au nombre et à la complication extrême des combinaisons dans lesquelles entre cet élément, ainsi qu'aux caractères spéciaux qu'il présente et qui semblent, à première vue, l'éloigner de tous les autres corps simples. Aujourd'hui encore, les chimistes et les minéralogistes hésitent entre les poids atomiques correspondant aux formules SiO^3 et SiO^2, et M. Scherer vient de publier, il y a peu de mois, un Mémoire dans lequel il reproduit tous les arguments qui ont été invoqués en faveur de la première hypothèse (1), et en ajoute quelques nouveaux, déduits de

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 415.

l'action de la silice sur le carbonate de potasse au rouge ainsi que de la composition du *leucon* de M. Wœhler (1). Nous ne nous arrêterons pas à discuter ces arguments, pensant qu'on trouvera peut-être une réponse suffisante dans l'exposition de faits bien difficiles à concilier avec l'opinion de M. Scherer. Nous ne voulons pas non plus faire ici l'historique complet de la question; mais il sera peut-être utile d'en rappeler rapidement les principales phases.

Dans cette série mémorable de travaux par laquelle il a établi, sans suivre toujours une règle fixe, mais avec une sagacité d'autant plus étonnante, la plupart des poids atomiques, Berzélius avait assigné à la silice la formule



$$SiO^3 \ (Si = 21, O = 8).$$

Il avait déduit ce symbole de l'analyse de quelques silicates, en particulier du feldspath orthose, en s'appuyant sur une analogie qn'il supposait exister entre l'acide silicique et l'acide sulfurique (2).

M. Dumas, lorsqu'il a montré aux chimistes, dans un Mémoire resté classique, l'importance que présente la détermination des densités de vapeur des corps simples et des combinaisons, et le parti qu'on peut en tirer pour l'établissement des formules chimiques, a placé, parmi les exemples qu'il cite, le chlorure de silicium. Ce corps, d'après lui, doit recevoir la formule $SiCl^2$, et, par suite, la silice devient SiO ($Si = 7, O = 8, Cl = 17,75$). Les chlorures de titane et d'étain suivent la même loi (3).

Quelques années plus tard, M. Gaudin (4), au milieu

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 257.

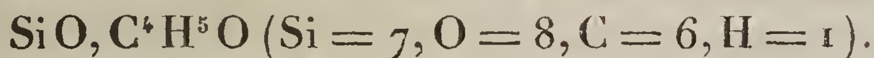
(2) *Essai sur la théorie des proportions chimiques*, p. 134; Paris, 1819.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIII, p. 367; 1826.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LII, p. 113 (1833). Nous devons ajouter que, dans ce Mémoire, M. Gaudin définit comme on le fait actuellement les termes d'*atome* et de *molécule*. Nous sommes heureux de pouvoir ainsi rendre justice à un esprit distingué dont la pénétration n'a pas été assez reconnue.

des conséquences remarquables déduites par lui de la loi d'Ampère, arrivait aux formules $SiCl^4$ et SiO^2 pour le chlorure de silicium et pour la silice. Il rapprochait en même temps la silice de l'acide carbonique. Ces conclusions paraissent n'avoir pas été suffisamment remarquées, sans doute parce qu'elles devançaient de trop loin les idées reçues. Ceux mêmes qui y sont revenus plus tard ont été, sans doute involontairement, injustes envers leur auteur, et ont oublié de le citer.

C'est en employant le poids atomique du silicium, tel qu'il avait été fixé par M. Dumas, qu'Ebelmen a formulé l'éther silicique



$$SiO, C^4H^5O \ (Si = 7, O = 8, C = 6, H = 1).$$

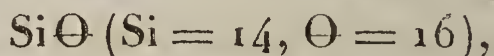
C'était bien la manière la plus simple d'exprimer les rapports que l'analyse lui avait donnés pour ce composé et pour d'autres analogues; mais sa formule ne s'accordait pas en réalité avec celle admise par M. Dumas pour la silice. Pour rester conséquent avec cette dernière, il aurait fallu écrire l'éther silicique $SiO, C^4H^{10}O$, et le considérer comme renfermant deux fois le radical éthyle (1). L'hypothèse d'Ebelmen est tout à fait distincte de celle fondée sur la densité de vapeur du chlorure de silicium, parce que, pour nous servir du langage actuellement employé, dans la première, le silicium ($Si = 7$) est considéré comme monoatomique et, dans la seconde, comme diatomique.

Gmelin (2), tout en changeant les poids atomiques relatifs de l'hydrogène et de l'oxygène, a conservé pour le chlorure de silicium la formule $SiCl^2$, et en a déduit pour la silice l'expression SiO^2 ($Si = 14$, $O = 8$), qui, depuis lui, a été adoptée successivement par la plupart des chimistes, et qui a trouvé un nouvel appui dans les belles recherches

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 141; 1846.
(2) *Handbuch der Chemie*, t. II, p. 339; Heidelberg, 1844.

de M. Marignac sur l'isomorphisme des fluosilicates avec les fluotitanates et les fluostannates (1).

Lorsque les progrès de la Chimie organique ont obligé les chimistes, à la suite de Gerhardt, à doubler le poids atomique de l'oxygène et celui du carbone, par rapport à l'hydrogène, ce qui n'était au fond autre chose que revenir aux rapports admis par Berzélius et par M. Dumas, on devait se demander si la silice redeviendrait



$$\mathrm{Si}\Theta\ (\mathrm{Si} = 14,\ \Theta = 16),$$

ou si elle prendrait la formule $\mathrm{Si}\Theta^2$, dans laquelle $\mathrm{Si} = 28$.

Gerhardt avait résolu la question implicitement en formulant l'éther silicique $4\mathrm{SiO}, 4\mathrm{C}^4\mathrm{H}^5\mathrm{O}$ (2), et s'il a conservé dans cette expression le poids atomique du silicium, tel qu'il avait été admis par Ebelmen, c'est sans doute pour les mêmes raisons de prudence qui l'ont empêché de changer, dans les premiers volumes de son *Traité de Chimie organique*, ceux de l'oxygène et du carbone.

Pour être entièrement conséquent avec lui-même, il lui aurait suffi de revenir aux formules proposées par M. Gaudin. C'est ce qu'a fait M. Odling en attribuant à la silice la formule $\mathrm{Si}\Theta^2$, et en regardant $\mathrm{Si}\mathrm{H}^4\Theta^4$ comme l'hydrate silicique normal, auquel correspondent les éthers siliciques (3).

Pour arriver à ces expressions, M. Odling, comme l'avait fait Gerhardt et avant lui M. Gaudin, s'est fondé sur la densité de vapeur du chlorure de silicium et sur celle des éthers siliciques. C'est là, à nos yeux, un argument puissant en faveur de leur hypothèse; pour en nier la valeur, il faudrait oublier l'ordre admirable que Gerhardt a substi-

---

(1) *Annales des Mines*, 5e série, t. XV, p. 221.

(2) *Traité de Chimie organique*, t. II, p. 363.

(3) *Philosophical Magazine*, t. XVIII, p. 368, et *Répertoire de Chimie pure*, I, p. 45.

tué en peu de temps à la confusion qui régnait avant lui dans la Chimie organique, en employant les densités de vapeur comme critérium, pour la fixation du poids moléculaire des combinaisons. Il faudrait oublier aussi l'ensemble si satisfaisant de poids atomiques que divers chimistes éminents, en première ligne M. Cannizzaro (1) et M. Wurtz (2), ont tiré des mêmes considérations.

Néanmoins, on ne doit pas perdre de vue que les idées d'Avogadro et d'Ampère sur la constitution des gaz et des vapeurs ne sont autre chose qu'une hypothèse physique, hypothèse féconde en conséquences, il est vrai, même au point de vue chimique, mais devant céder le pas aux considérations chimiques, lorsqu'il s'agit de déterminer le poids des atomes ou des molécules, c'est-à-dire les poids relatifs avec lesquels les corps entrent en combinaison ou en réaction.

C'est ce qui nous a engagés à étudier les composés organiques du silicium, avec l'espoir d'en rencontrer quelques-uns qui permissent de résoudre, par des considérations purement chimiques, la question du poids atomique du silicium, et, nous devons l'avouer, avec l'espoir aussi de trouver dans cette étude une confirmation des conclusions fondées sur la loi d'Ampère.

Nous pensons avoir réussi à démontrer que les formules les plus simples qui puissent être assignées à la silice et au silicate d'éthyle normal sont SiO^2 et $Si4(C^2H^5O)$, et que, par suite, le poids atomique du silicium est $Si = 28$.

SILICATE ÉTHYLIQUE.

Nous avons pris pour point de départ de nos recherches l'éther silicique découvert et si bien étudié par Ebelmen.

---

(1) *Sunto di un Corso di Filosofia chimica*; Pisa, 1858.
(2) *Leçons de Philosophie chimique*; Paris, 1864.

Nous avons peu de chose à ajouter, relativement à ce composé, aux faits signalés par ce chimiste distingué. L'éther silicique a été préparé, ainsi qu'il l'a recommandé, en ayant soin d'employer de l'alcool absolu, et de verser ce liquide par petites portions dans le chlorure de silicium. Lorsque l'alcool est parfaitement anhydre, la quantité d'éther obtenue est presque la quantité théorique; toutefois, il se perd toujours une petite proportion de chlorure de silicium entraîné par l'acide chlorhydrique qui se dégage en abondance.

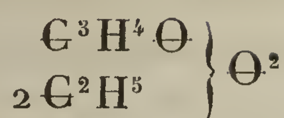
L'éther silicique purifié par plusieurs distillations bout à 165°,5. Nous avons trouvé sa densité à zéro = 0,9676. Ebelmen indique pour la densité à 20 degrés centigrades = 0,933.

L'humidité le transforme assez rapidement en un corps solide; un fragment de ce dernier, conservé depuis trois ans, est devenu assez dur pour rayer le verre.

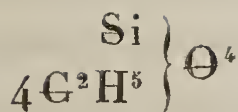
L'éther peut néanmoins rester assez longtemps en contact avec l'eau sans s'altérer; distillé avec de l'eau, il ne laisse dans le ballon que des traces de silice. Ces faits doivent être attribués à son insolubilité presque complète dans l'eau, car l'alcool aqueux le transforme immédiatement en polysilicate, ainsi que l'a fait voir Ebelmen. Toutefois, toute l'eau de l'alcool ne réagit pas immédiatement sur le silicate d'éthyle, et en chauffant l'éther silicique dans un tube scellé avec l'alcool aqueux, on obtient une quantité de polysilicate plus grande qu'en distillant simplement les deux liquides ensemble.

En admettant, avec Gerhardt et avec M. Odling, que l'éther silicique a pour formule $Si\,4(C^2H^5O)$, nous avons été naturellement amenés à penser que, dans ce composé, il serait possible de remplacer un quart de l'éthyle et un quart de l'oxygène qu'il renferme par du chlore; de même que, dans le lactate diéthylique, on peut remplacer la moitié de l'éthyle plus O par du chlore, pour former l'éther

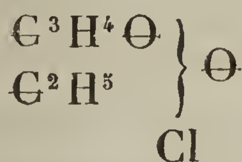
chlorolactique (1) :



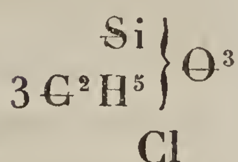
Lactate diéthylique.



Silicate d'éthyle.

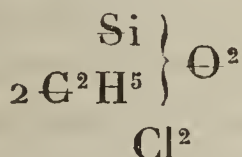


Éther chlorolactique.

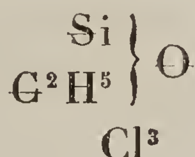


Monochlorhydrine silico-éthylique.

Mais il y a plus : ce n'est pas seulement une chlorhydrine qui doit pouvoir s'obtenir ainsi; la même substitution pourra se faire plusieurs fois dans l'éther silicique, et nous pouvons encore prévoir l'existence des composés :



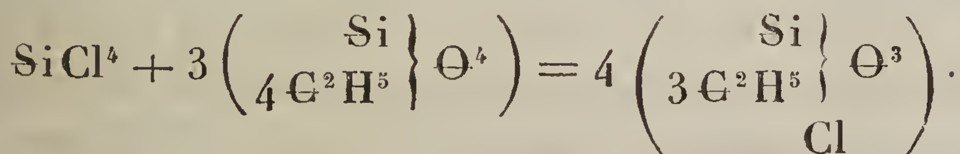
Dichlorhydrine éthylsilicique.



Trichlorhydrine éthylsilicique.

Monochlorhydrine éthylsilicique. — Cet éther a été obtenu en chauffant 1 molécule de chlorure de silicium avec 3 molécules d'éther silicique (43 et 44 grammes) pendant une heure, à 150 degrés, en vase clos.

La réaction qui lui a donné naissance peut être exprimée par l'équation



En distillant le contenu du tube, nous avons reconnu qu'il ne restait pas de chlorure de silicium libre. La distillation a commencé à 145 degrés, et presque tout le produit

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 161.

a passé entre 153 et 160 degrés. Après plusieurs distillations fractionnées, nous avons analysé le produit bouillant entre 155°,7 et 157 degrés. L'analyse a donné :

I.	Matière employée..........	gr 0,3785
	Acide carbonique..........	0,5005
	Eau....................	0,2545
II.	Matière employée..........	1,4545
	Chlorure d'argent..........	1,065
	Silice..................	0,4355

Nous joignons immédiatement à ces résultats ceux obtenus dans l'analyse de la monochlorhydrine préparée par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther silicique et bouillant de 155 à 157 degrés :

III.	Matière.................	gr 0,219
	Acide carbonique..........	0,2935
	Eau....................	0,1525

	I.	II.	III.	Théorie $SiC^6H^{15}ClO^3$.
C.......	36,06	»	36,55	36,27
H......	7,46	»	7,74	7,55
Si......	»	13,95	»	14,10
Cl......	»	18,11	»	17,88

Les dosages de chlore et de silice ont été faits en décomposant le produit par l'ammoniaque alcoolique, distillant pour chasser l'alcool, chauffant fortement la fiole afin de rendre la silice plus facile à laver, et dosant le chlore dans les eaux de lavage de la silice. L'alcool, en distillant, entraîne une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, que l'on retrouve en évaporant l'alcool et en reprenant le résidu par quelques gouttes d'eau.

La monochlorhydrine éthylsilicique constitue un liquide limpide, ne fumant pas à l'air, mais se décomposant rapi-

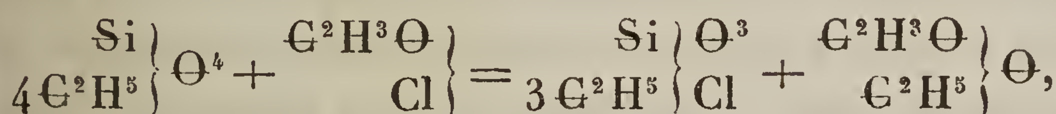
dement par l'action de l'air humide et de l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique et de la silice. Elle réagit facilement sur l'alcool en régénérant l'éther silicique avec dégagement d'acide chlorhydrique. Elle brûle avec une flamme bordée de vert et en répandant des fumées blanches de silice. Sa densité à 0 degré est de 1,0483. La densité de sa vapeur a été trouvée de 7,05. La théorie exige 6,87 pour une condensation en deux volumes.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon......	$1^{gr},1975$
Température de la balance.....	12 degrés
Température du bain d'huile....	230 »
Hauteur barométrique.........	$762^{mm},8$
Capacité du ballon...........	323^{cc}
Air restant.................	2^{cc}

Nous avons obtenu la même chlorhydrine en chauffant ensemble, pendant une heure environ, à 170-180 degrés, du chlorure d'acétyle avec de l'éther silicique, molécule pour molécule. Il se forme, dans cette réaction, de l'acétate d'éthyle et de la monochlorhydrine (analyse III). 40 grammes d'éther silicique et 24 grammes de chlorure d'acétyle ont fourni 25 grammes d'acétate d'éthyle presque pur, bouillant entre 75 et 80 degrés.

D'après l'équation



$$\left.\begin{matrix}\text{Si}\\ 4\,\text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{O}^4 + \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Si}\\ 3\,\text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{O}^3\\ \text{Cl}\end{matrix} + \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{O},$$

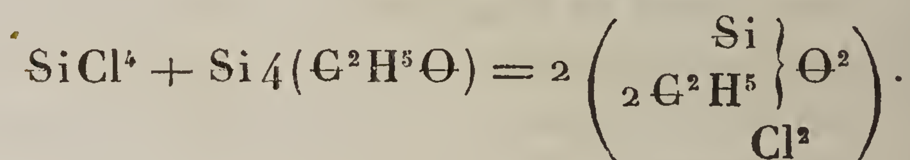
on aurait dû obtenir 27 grammes d'acétate d'éthyle. Presque tout le reste du produit a passé à la distillation entre 155 et 158 degrés.

L'expérience avait été tentée en vue d'obtenir un acétosilicate d'éthyle; mais il ne s'est pas formé, dans ces conditions, trace d'un pareil composé.

La monochlorhydrine éthylsilicique se produit aussi

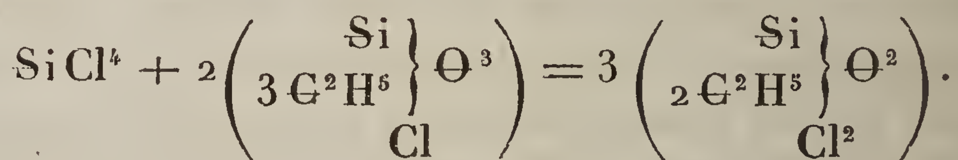
lorsqu'on distille du perchlorure de phosphore avec de l'éther silicique; il se forme en même temps une petite quantité d'oxychlorure de phosphore et d'autres produits phosphorés plus volatils. Il se dégage beaucoup de chlorure d'éthyle. C'est le produit obtenu dans cette dernière réaction et distillant de 153 à 158 degrés qui a servi à préparer l'éther mixte triéthylmonamylique (*voir* plus bas).

Dichlorhydrine éthylsilicique. — La dichlorhydrine s'obtient par une réaction analogue à celle qui fournit la monochlorhydrine, en chauffant ensemble 1 molécule d'éther silicique et 1 molécule de chlorure de silicium :



$$\mathrm{SiCl^4 + Si\,4(C^2H^5O) = 2\left(\begin{array}{r} Si \\ 2\,C^2H^5 \end{array}\right\}O^2 \atop \mathrm{Cl^2}\right).$$

On peut aussi la préparer en chauffant ensemble 1 molécule de chlorure de silicium et 2 molécules de monochlorhydrine :



$$\mathrm{SiCl^4 + 2\left(\left.\begin{array}{r} Si \\ 3\,C^2H^5 \end{array}\right\}O^3 \atop \mathrm{Cl}\right) = 3\left(\left.\begin{array}{r} Si \\ 2\,C^2H^5 \end{array}\right\}O^2 \atop \mathrm{Cl^2}\right)}.$$

La réaction s'opère un peu moins facilement que pour la monochlorhydrine; il est nécessaire de chauffer plus longtemps et de séparer les produits formés par un plus grand nombre de distillations fractionnées, en ayant grand soin d'éviter l'accès de l'humidité. Dans l'intervalle des opérations, nous renfermions les tubes contenant les produits dans un grand vase muni d'un couvercle rodé, et dont le fond était couvert d'une couche d'acide sulfurique.

Nous avons analysé les produits recueillis entre 136 et 138 degrés.

I.	Matière..................	0gr,348
	Acide carbonique.........	0,327
	Eau......................	0,1675

II.	Matière	0,7005
	Chlorure d'argent	1,0635
III.	Matière	0,325
	Silice	0,100

	I.	II.	III.	Théorie $SiC^4H^{10}Cl^2O^2$.
C	25,62	»	»	25,39
H	5,35	»	»	5,29
Cl	»	37,54	»	37,56
Si	»	»	14,35	14,81

La densité de vapeur a été trouvée de 6,76. Théorie : 6,545.

Ce nombre est déduit des données suivantes :

Excès de poids du ballon	$0^{gr},8695$	
Température de la balance	22 degrés	
Température du bain	213 »	Therm. à air, 211°,5
Hauteur barométrique	$766^{mm},9$	
Capacité du ballon	$229^{cc},6$	
Air restant	$0^{cc},3$	

La densité à zéro degré de la dichlorhydrine est de 1,144.

Les caractères extérieurs de la dichlorhydrine ont la plus grande analogie avec ceux de la monochlorhydrine.

Trichlorhydrine éthylsilicique. — La trichlorhydrine a été obtenue en chauffant la dichlorhydrine, la monochlorhydrine ou l'éther silicique pendant longtemps avec un excès de chlorure de silicium, et en fractionnant un grand nombre de fois à la distillation, avec les précautions indiquées plus haut. On a analysé les parties recueillies vers 104 degrés. Elles ont donné :

I.	(103-105°)	Matière	$0^{gr},3995$
		Acide carbonique	0,1976
		Eau	0,104

II.	(103-105°)	Matière	0,5945
		Chlorure d'argent	1,419
III.	(104-106°)	Matière	0,4235
		Acide carbonique	0,210
		Eau	0,107
IV.	(Partie restée dans le ballon à densité)	Matière	0,5465
		Silice	0,179

	I.	II.	III.	IV.	Théorie $SiC^2H^5Cl^3O$.
C	13,46	»	13,52	»	13,41
H	2,89	»	2,80	»	2,78
Cl	»	59,07	»	»	59,33
Si	»	»	»	15,27	15,58

On a pris la densité de la vapeur et l'on a trouvé le chiffre 6,378. La théorie exige 6,216. La densité à zéro degré a été trouvée de 1,291 (1).

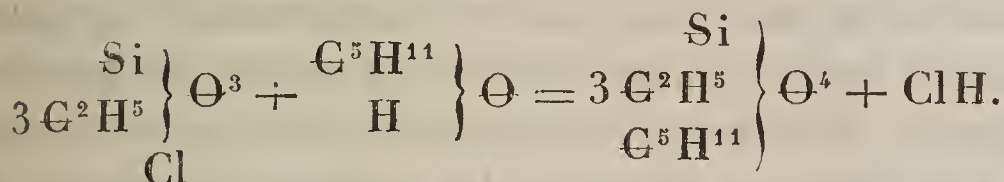
Les points d'ébullition de l'éther silicique, des chlorhydrines et du chlorure de silicium forment la série suivante, dans laquelle les différences secondes sont à peu près constantes et égales à 12 :

		Différences premières	Différences secondes
Silicate d'éthyle	165°,5		
		8°,5	
Monochlorhydrine	157		11°,5
		20	
Dichlorhydrine	137		13
		33	
Trichlorhydrine	104		12
		45	
Chlorure de silicium	59		

Éther mixte amyltriéthylique. — La monochlorhydrine éthylsilicique a servi à préparer un éther mixte éthylamylique, qui n'est autre chose que le silicate normal, dans lequel un quart de l'éthyle est remplacé par de l'amyle. Pour l'obtenir, il suffit de mettre en contact 1 molécule de mo-

(1) Nous avons trouvé, pour celle du chlorure de silicium à la même température, 1,522.

nochlorhydrine éthylique et 1 molécule d'alcool amylique sec, et de les distiller ensemble. La réaction est immédiate et se produit avec dégagement d'acide chlorhydrique :



$$\left.\begin{matrix}Si\\3\,C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O = 3\,\left.\begin{matrix}Si\\C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O^4 + ClH.$$

Le liquide commence à distiller vers 205 degrés, et presque tout a passé à la distillation avant 230 degrés. On a analysé le produit recueilli entre 216 et 225 degrés, et qui formait la portion la plus abondante. On a obtenu :

			gr
I.	(Partie bouillant entre 216 et 225 degrés).	Matière.........	0,2875
		Acide carbonique.	0,556
		Eau............	0,262
II.	(223-230 degrés)...	Matière.........	0,7015
		Silice..........	0,1625
III.	(215-220 degrés)...	Matière.........	0,2215
		Acide carbonique.	0,428
		Eau............	0,207
IV.	(215-220 degrés)...	Matière.........	0,3845
		Silice..........	0,094

Autre préparation avec emploi d'un excès d'alcool amylique :

			gr
V.	(214-220 degrés)...	Matière.........	0,3795
		Acide carbonique.	0,748
		Eau............	0,364

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie $SiC^{11}H^{26}O^4$.
C...	52,74	»	52,73	»	53,78	52,80
H...	10,13	»	10,38	»	10,75	10,40
Si...	»	10,80	»	11,40	»	11,20

L'analyse V, et surtout celle que nous avons faite en-

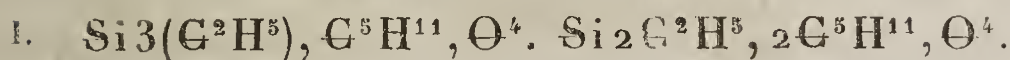
suite de produits bouillants à une température supérieure à 230 degrés, ont donné plus de carbone que n'en comporte la formule $Si\,3(C^2H^5), C^5H^{11}, O^4$. Ce fait ayant éveillé notre attention, nous avons été conduits à exécuter quelques recherches sur l'action des alcools sur les éthers composés. Nous avons trouvé que les alcools peuvent réagir sur ces éthers en déplaçant les radicaux alcooliques que ces derniers renferment, pour y substituer ceux contenus dans les alcools. La production d'une certaine quantité de l'éther silicique diéthyl-diamylique, que nous avons pu constater par des expériences directes, explique l'excès de carbone que nous avions remarqué. (*Voir* nos Mémoires, *Bulletin de la Société Chimique*, t. V, p. 597, 1863, et 2e série, t. II, p. 100, 1864; en extrait, *Comptes rendus*, t. LVII, p. 877 et 986, 1863.)

Le silicate monamylique triéthylique constitue un liquide limpide, un peu huileux, d'une odeur faible rappelant celle des composés amyliques, plus difficilement décomposable par l'ammoniaque alcoolique que le silicate d'éthyle, ainsi qu'Ebelmen l'avait déjà remarqué pour le silicate d'amyle.

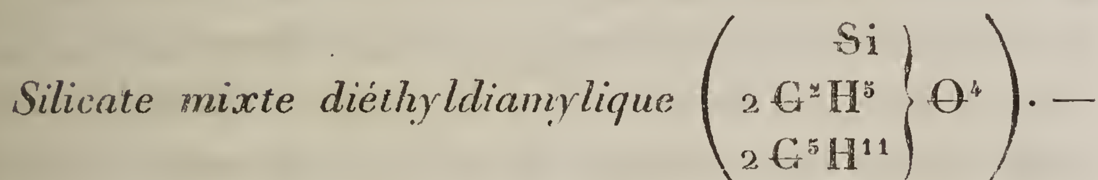
Nous avons constaté que le silicate mixte monamylique, lorsqu'on le distille à plusieurs reprises, même dans le vide, a une tendance à se transformer en silicate mixte diamylique, sans doute avec production simultanée de silicate d'éthyle. Un produit préparé en évitant l'emploi d'un trop grand excès d'alcool amylique et ayant distillé de 100 à 110 degrés, sous une pression de 3 à 5 millimètres de mercure, a donné à l'analyse des nombres qui sont à peu près intermédiaires entre ceux qui expriment la composition du silicate monamylique et du silicate diamylique :

I.	Matière	0,2805 gr
	Acide carbonique	0,564
	Eau	0,275

Théorie.



I.	$Si3(C^2H^5), C^5H^{11}, O^4$.	$Si2C^2H^5, 2C^5H^{11}, O^4$.
C.. 54,88	52,80	57,53
H.. 10,91	10,40	10,96

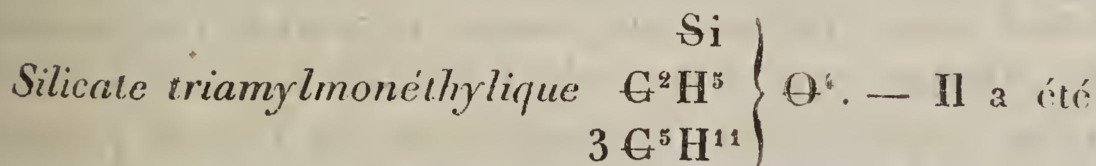


Silicate mixte diéthyldiamylique $\left(\left. \begin{matrix} Si \\ 2\,C^2H^5 \\ 2\,C^5H^{11} \end{matrix} \right\} O^4 \right)$. — Cet éther a été obtenu en distillant la dichlorhydrine éthylsilicique avec une quantité convenable d'alcool amylique. La réaction est la même que pour le silicate monamyltriéthylique; les propriétés du produit sont aussi très-analogues. On a analysé la partie bouillant de 245 à 250 degrés.

		gr
I.	Matière	0,2115
	Acide carbonique	0,4495
	Eau	0,2095
II.	Matière	0,398
	Silice	0,078

	I.	II.	Théorie $SiC^{14}H^{32}O^4$.
C.	57,89	»	57,53
H.	10,99	»	10,96
Si.	»	9,15	9,59

Sa densité à zéro degré est de 0,915.



Silicate triamylmonéthylique $\left. \begin{matrix} Si \\ C^2H^5 \\ 3\,C^5H^{11} \end{matrix} \right\} O^4$. — Il a été fourni par l'action de la trichlorhydrine éthylsilicique sur l'alcool amylique. Il bout de 280 à 285 degrés. Ses propriétés se rapprochent de celles du silicate d'amyle. Il a donné à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,241
	Acide carbonique	0,535
	Eau	0,2425
II.	Matière	0,482
	Silice	0,0875

	I.	II.	Théorie $SiC^{17}H^{38}O^{4}$.
C	60,51	»	61,08
H	11,18	»	11,37
Si	»	8,47	8,38

Sa densité à zéro degré est de 0,913.

Pour doser le silicium dans tous ces éthers mixtes amyliques, il a fallu remplacer la solution alcoolique d'ammoniaque, que nous employions ordinairement, par une solution alcoolique de potasse. Avec la solution ammoniacale, une portion de l'éther reste non décomposée, même après un temps assez long, et il se dégage à la calcination des vapeurs qui brûlent en donnant des fumées de silice, ce qui entraîne nécessairement une perte sur le silicium.

Polysilicates éthyliques. — Ebelmen décrit, outre le silicate d'éthyle, deux autres éthers renfermant une proportion de silice, l'un double, l'autre quadruple du premier, et qu'il appelle *bisilicate* et *quadrisilicate*.

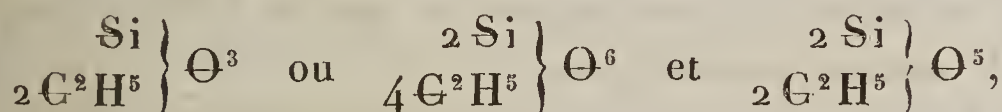
Il a obtenu le bisilicate, auquel il attribue la formule $2(SiO)C^4H^5O$, en faisant réagir sur le chlorure de silicium de l'alcool contenant 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'alcool (16 pour 100), dans le rapport de 1 équivalent de chlorure pour $\frac{1}{2}$ équivalent d'alcool hydraté. « Lorsqu'on distille, dit-il, la température du liquide contenu dans la cornue s'élève de 160 jusqu'à 350 degrés, sans qu'il passe une quantité un peu notable de produit. A ce moment on enlève le thermomètre à mercure, on change le récipient, et, en continuant de chauffer, on voit bientôt

passer un produit abondant et incolore.... Le liquide, distillé à partir de 350 degrés, a été rectifié avec un thermomètre placé dans la cornue ; on a recueilli à part une très-petite quantité de produit qui distille jusqu'à 350 degrés, moment où l'on enlève le thermomètre ; puis on continue la distillation, et l'on voit la presque totalité du liquide restant dans la cornue passer en quelques intants dans le récipient. Il ne m'a pas paru douteux qu'un produit distillant avec autant de rapidité ne fût un produit défini, ayant un point d'ébullition fixe vers 360 degrés. »

On peut encore obtenir, d'après Ebelmen, le bisilicate en ajoutant au protosilicate une quantité convenable d'alcool d'un titre connu.

Quant au quadrisilicate, il se produit, dit-il, quand on ajoute un peu d'alcool aqueux à du bisilicate, et reste dans la cornue après que ce dernier a passé à la distillation. Il paraît se décomposer en bisilicate et silice à une température qui n'est pas de beaucoup supérieure à celle de la distillation du bisilicate.

L'existence de ces deux éthers, si on leur donne les formules



$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}\\ 2\,\mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}2\,\mathrm{Si}\\ 4\,\mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^6} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}2\,\mathrm{Si}\\ 2\,\mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^5},$$

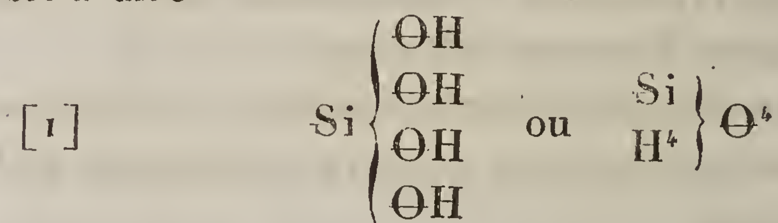
est tout à fait en harmonie avec ce que nous savons de la production des corps condensés. M. Wurtz a fait connaître (1) la formation des alcools polyéthyléniques, qui ne sont autre chose, en définitive, que les anhydrides du glycol, anhydrides formés avec condensation de plusieurs molécules de glycol en une seule.

Il a, dès 1860 (2), appliqué aux hydrates siliciques la théorie qu'il venait de donner des composés polyéthyléniques.

---

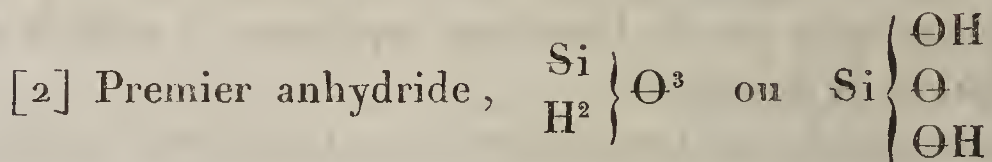
(1) *Bulletin de la Société Chimique*, 1re série, t. I, p. 82; décembre 1859.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 449.

MM. Wurtz et Friedel (1) ont fait voir que la théorie des condensations est applicable aux acides aussi bien qu'aux alcools polyatomiques, et plusieurs travaux, entre autres ceux de M. Hugo Schiff (2), sont venus appuyer cette manière de voir. Il en résulte que si, pour simplifier, nous considérons l'hydrate silicique correspondant au chlorure de silicium et obtenu en remplaçant dans ce dernier 4Cl par quatre fois le résidu monoatomique HΘ, c'est-à-dire



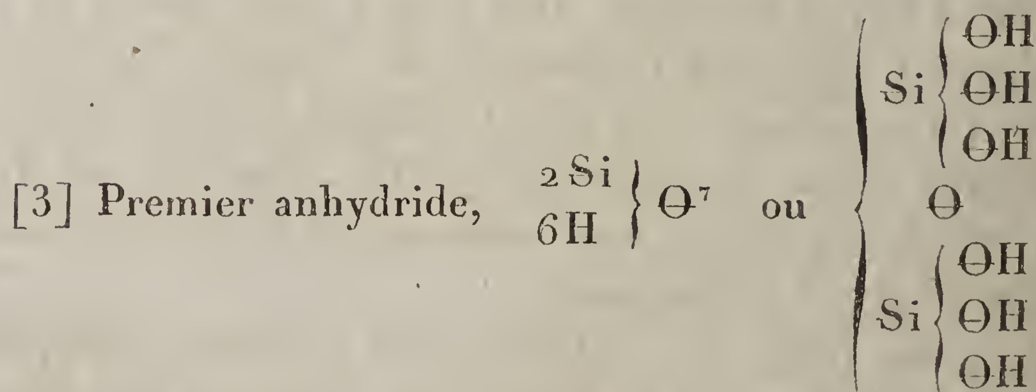
nous pouvons déduire de cet hydrate, que nous appellerons *normal* avec M. Odling, les divers hydrates suivants renfermant moins d'eau.

1° Sans condensation :



A cet anhydride correspond ce que M. Odling désigne par le nom de *métasilicate*.

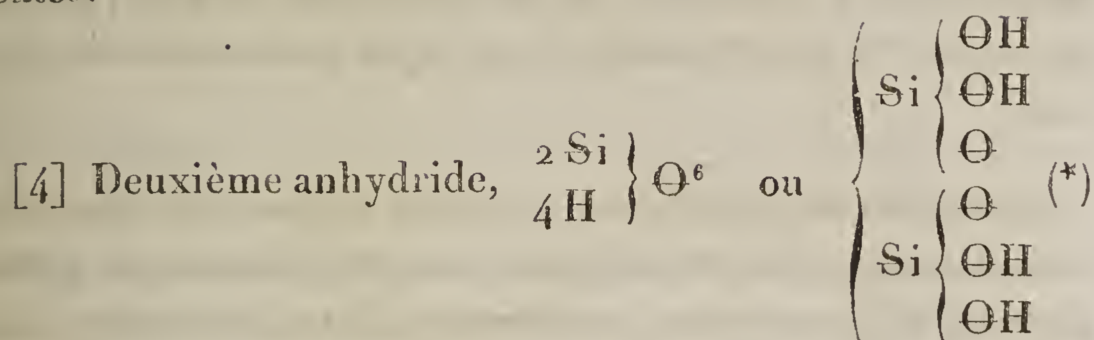
2° Avec condensation de 2 molécules d'hydrate en 1 :



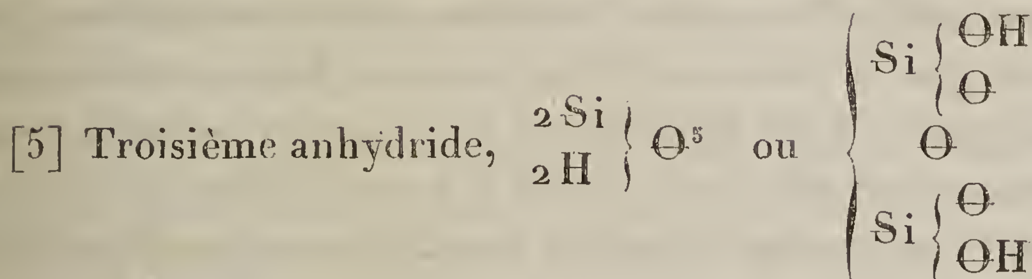
Cet hydrate est le type des silicates intermédiaires de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 111; 1861.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 1075; 1862.

M. Odling, composés qu'il vaudrait mieux appeler *disilicates*.



[4] Deuxième anhydride, $\left.\begin{matrix} 2\,Si \\ 4\,H \end{matrix}\right\} \Theta^6$ ou $\left\{\begin{matrix} Si\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \\ \Theta \end{matrix}\right. \\ Si\left\{\begin{matrix} \Theta \\ \Theta H \\ \Theta H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$ (*)



[5] Troisième anhydride, $\left.\begin{matrix} 2\,Si \\ 2\,H \end{matrix}\right\} \Theta^5$ ou $\left\{\begin{matrix} Si\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta \end{matrix}\right. \\ \Theta \\ Si\left\{\begin{matrix} \Theta \\ \Theta H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$

En nous arrêtant là, nous voyons que les trois éthers d'Ebelmen correspondent à l'hydrate silicique normal [1] et aux anhydrides [2] ou [4] et [5]. L'anhydride [4] n'existe probablement pas ; au moins, si l'on se fonde uniquement sur la considération des saturations réciproques des atomicités des divers éléments qui entrent dans ce composé, ne voit-on pas comment le groupement [4] serait maintenu sans se résoudre en deux fois $\left.\begin{matrix} Si \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3$.

Ebelmen n'indique l'existence d'aucun éther correspondant à la formule [3]. En examinant avec soin les produits de la préparation de l'éther silicique, bouillant à une température supérieure à celle de cet éther, nous avons trouvé un composé très-bien défini appartenant à cette série, et, chose singulière, nous ne sommes pas parvenus, malgré les

(*) En examinant la formule par laquelle on peut représenter la constitution du deuxième anhydride disilicique, on voit qu'il n'y a pas, si l'on s'appuie uniquement sur la saturation réciproque des atomicités, de raison pour que la molécule ne se divise pas en deux, les 4 atomicités de chacun des deux atomes de silicium étant complétement saturées par deux fois ΘH monoatomique, et par une fois Θ diatomique.

efforts les plus persévérants, à préparer le disilicate et le tétrasilicate d'Ebelmen ; on verra ci-après le détail des expériences, en grand nombre, que nous avons faites dans ce sens.

Disilicate hexéthylique. — Ayant préparé des quantités considérables d'éther silicique avec de l'alcool qui n'était pas tout à fait anhydre, nous avons obtenu une proportion assez notable de produits bouillant à une température plus élevée que le silicate d'éthyle normal. Nous avons soumis ces liquides à des distillations fractionnées, et nous avons reconnu que vers 240 degrés il passait beaucoup plus de liquide qu'à toutes les autres températures comprises entre 165 et 240 degrés ou supérieures. Dans une préparation faite avec 800 grammes environ de chlorure de silicium, les parties supérieures avaient fourni 80 grammes du produit bouillant entre 230 et 250 degrés, et beaucoup moins de produits supérieurs. Le liquide ayant été distillé à plusieurs reprises, on a analysé la partie qui avait été recueillie entre 230 et 240 degrés.

I.	Matière	0,386
	Acide carbonique	0,594
	Eau	0,310

N'ayant pas réussi d'abord à resserrer davantage les limites de la température d'ébullition par des distillations dans l'air, nous avons essayé de soumettre tous les produits supérieurs à une série de distillations fractionnées dans le vide. Cette opération peut se faire facilement dans des appareils munis de bouchons en caoutchouc; elle nous a été rendue beaucoup moins pénible par l'emploi d'une machine pneumatique rotative de M. Bianchi, avec l'aide de laquelle nous avons réussi à maintenir dans nos appareils, pendant toute la durée des opérations, et sans fatigue, une pression qui est restée comprise entre 3 et 5 millimètres de mercure.

Après une huitaine de fractionnements, nous avons analysé les produits recueillis de 125-130 degrés (sous 3-5 millimètres de pression), et nous avons trouvé :

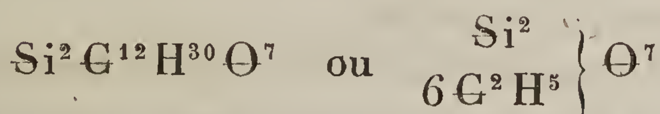
II.	Matière	0,726
	Silice	0,255
III.	(126-130 degrés, autre distillation).	
	Matière	0,3675
	Acide carbonique	0,569
	Eau	0,297

Ces parties étant distillées dans l'air, presque tout le produit (plus des trois quarts) passe à la température de 233-238 degrés, et donne à l'analyse les nombres suivants :

IV.	Matière	0,1775
	Acide carbonique	0,2745
	Eau	0,1395
V.	Matière	0,375
	Silice	0,2005

	C.	H.	Si
I.	41,96	8,92	»
II.	»	»	16,38
III.	42,22	8,97	»
IV.	42,16	8,74	»
V.	»	»	16,28
VI.	»	»	16,53
VII.	»	»	16,59
Théorie $Si^2C^{12}H^{30}O^7$.	42,11	8,77	16,38

Tous ces nombres s'accordent avec la formule



$$Si^2C^{12}H^{30}O^7 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} Si^2 \\ 6\,C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^7$$

qui appartient à l'un des éthers de l'acide disilicique, si

l'on désigne par ce nom l'hydrate résultant de la condensation de 2 molécules d'hydrate silicique normal avec élimination de la moindre quantité possible d'eau, c'est-à-dire une molécule. Cet éther, qu'on peut appeler *éther disilicique hexéthylique*, n'ayant pas été signalé par Ebelmen, nous avons mis un soin particulier à nous assurer de son existence. Son point d'ébullition est assez éloigné de celui du silicate d'éthyle normal et de celui qu'Ebelmen assigne à son disilicate, pour qu'il ne soit pas possible d'admettre qu'il soit formé par un mélange de ces deux composés. Nous avons réussi à l'obtenir presque pur en traitant le chlorure de silicium par de l'alcool renfermant une quantité d'eau convenable. Le produit brut de l'opération ayant été soumis à la distillation dans le vide, a passé presque entièrement entre 126-130 degrés (3-5 millimètres de pression), et la partie recueillie entre ces limites de température a donné à l'analyse :

VI.	Matière	0,7305
	Silice	0,2585
VII.	Matière	0,937
	Silice	0,333

Il nous avait semblé qu'un grand nombre de distillations dans l'air changeait le point d'ébullition de l'éther disilicique hexéthylique ; mais ayant chauffé pendant sept heures de 230 à 235 degrés en vase clos une certaine quantité d'éther préalablement distillée dans le vide, nous avons reconnu que son point d'ébulltion n'avait subi aucun changement. S'il s'en produit un par suite des distillations dans l'air, ce ne peut être qu'en raison de l'absorption d'une certaine quantité d'humidité.

La densité de vapeur du disilicate hexéthylique confirme la formule que nous lui avons attribuée plus haut.

Une première détermination, faite avec un éther qui n'était pas parfaitement pur, a donné, pour la densité de

vapeur, 13,5 au lieu de 11,86 qu'exige la formule. L'excès de la densité trouvée sur le chiffre théorique s'explique par la présence d'une quantité assez notable de produits bouillant à une température plus élevée que le disilicate hexéthylique. En effet, un dosage de silice fait sur la matière restée dans le ballon a donné :

I.	Matière	0,8875
	Silice	0,3205

Soit 16,82 pour 100 au lieu de 16,37. En supposant que l'excès de silicium provienne de la présence du bisilicate d'Ebelmen, le liquide restant dans le ballon aurait été mélangé de $\frac{1}{10}$ de ce composé.

Une deuxième détermination, faite avec un produit distillé plusieurs fois et recueilli de 233 à 234 degrés, a donné les résultats suivants :

Excès de poids du ballon	$1^{gr},6595$
Température de l'air	$12^{\circ},5$
Température du bain	296° du therm. à mercure.
Hauteur barométrique	$757^{mm},8$
Capacité du ballon	320 centimètres cubes.
Air restant	26 centimètres cubes mesuré à 11 degrés et à $756^{mm},8$.

Il ressort de ces données une densité de 12,025; la théorie exige 11,86.

On a dosé la silice dans le liquide resté dans le ballon, et on a trouvé :

Matière	0,467
Silice	0,1655

Soit Si = 16,48 pour 100. Théorie = 16,37.

La densité à zéro du disilicate hexéthylique est de 1,0196; à $19^{\circ},2$, elle n'est plus que de 1,0019.

C'est un liquide limpide légèrement huileux, d'une odeur assez agréable, ne différant pas beaucoup de celle du sili-

cate éthylique normal. Il brûle comme lui avec une flamme répandant des fumées de silice.

L'alcool aqueux le transforme en produits bouillant plus haut.

Après avoir établi ainsi l'existence d'un disilicate hexéthylique, nous avons cherché à préparer le bisilicate d'Ebelmen, avec l'intention d'établir sa formule qui pouvait correspondre soit au premier anhydride de l'acide silicique $\left.\begin{array}{l}Si\\ H^2\end{array}\right\}\Theta^3$, soit au premier anhydride de l'acide disilicique (1) $\left.\begin{array}{l}Si^2\\ 2\,H^2\end{array}\right\}\Theta^6$, si cet anhydride existe. Nous avons échoué dans toutes les tentatives que nous faites pour isoler ce produit, dont la théorie rend pourtant l'existence si probable, et dont la préparation semblait très-facile d'après les expériences d'Ebelmen.

Nous avons soumis à un nombre très-grand de distillations fractionnées dans l'air, dans le vide, ou sous une faible pression, la portion d'éthers siliciques bouillant à une température supérieure à 240 degrés, sans être parvenus à remarquer une température vers laquelle passerait une proportion de liquide notablement plus grande qu'à d'autres. Nous allons donner ici le détail de quelques-unes de ces opérations et la composition des produits distillés. On verra que les quantités de silice vont en croissant jusqu'au delà de celle qui correspondrait au bisilicate d'Ebelmen.

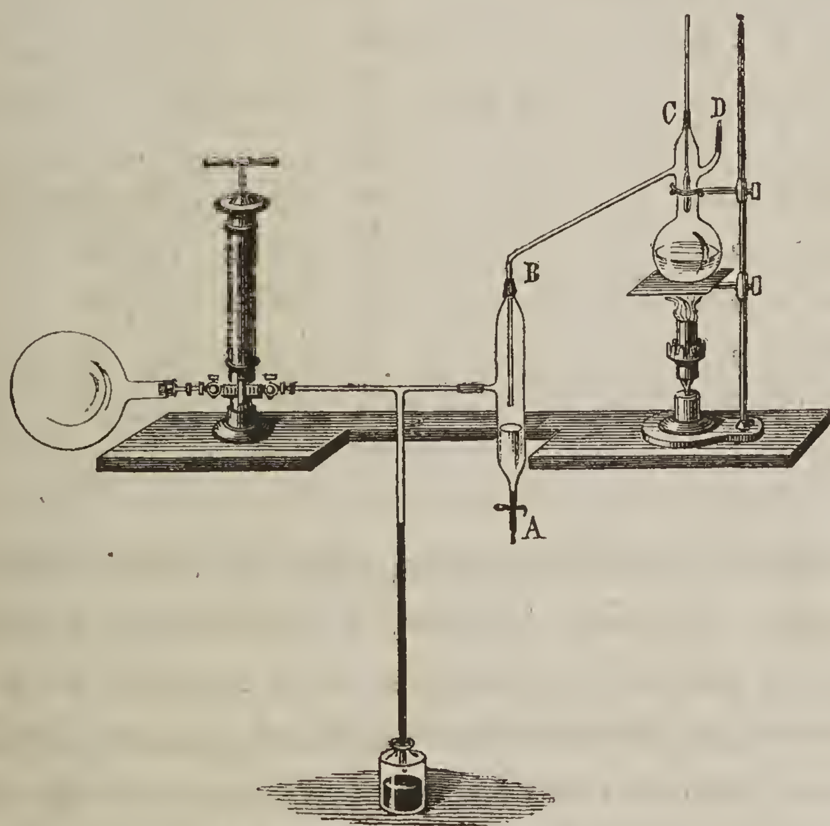
Pour nous rendre préalablement compte de la manière dont bouillent dans le vide les éthers siliciques, et pour voir si les indications du thermomètre restent constantes pendant cette ébullition, nous avons pris du silicate d'éthyle normal pur et bouillant à 165°,5. Dans le vide (3 à 5 millimètres), il est entré en ébullition à 55 degrés, puis le thermomètre s'est élevé rapidement à 72-73 degrés et est resté sta-

(1) L'acide disilicique est déjà lui-même un anhydride de l'acide silicique; mais il est susceptible de perdre encore de l'eau, ainsi qu'on l'a fait voir plus haut.

tionnaire à cette température (dans une autre, de 74 à 75 degrés). Quand on interrompt la distillation et qu'on la reprend ensuite, l'ébullition commence à une température inférieure à celle à laquelle elle s'était arrêtée. La distillation s'opère plus régulièrement sous une pression plus grande; c'est ce qui nous a engagés à faire plusieurs fractionnements sous des pressions plus fortes. Il y avait à ce changement de pression un autre avantage, c'était celui de faciliter peut-être la séparation des produits mélangés, ainsi que l'a fait voir M. Roscoe à propos des hydrates d'acides.

Ces distillations fractionnées ont été faites à l'aide d'un appareil permettant d'opérer presque aussi rapidement que dans l'air, et cela même avec une simple pompe de Gay-Lussac, lorsqu'on n'a pas à sa disposition de machine pneumatique.

Les ouvertures B et C sont fermées avec des tubes de



caoutchouc passant sur le tube adducteur du ballon distillatoire et sur le thermomètre. L'extrémité A du récipient est ouverte et terminée par un tube de caoutchouc serré à

l'aide d'une pince; cette fermeture permet de recueillir les diverses portions distillées sans démonter l'appareil. Il n'est pas nécessaire de refroidir le récipient, les éthers siliciques ayant une très-faible chaleur spécifique. Le liquide à distiller s'introduit par le petit tube latéral D bouché à l'aide d'un tube de caoutchouc et d'un fragment de baguette de verre.

Le ballon communiquant avec la pompe sert à maintenir la pression plus régulière pendant les opérations, son volume étant très-grand par rapport à celui du reste de l'appareil,

Nous allons maintenant indiquer les résultats quantitatifs obtenus dans une série de distillations faites sous la pression ordinaire ou sous de plus faibles pressions.

Le liquide a été d'abord distillé dans le vide ($1^{mm},5$ à 3 millimètres de pression).

On a recueilli, aux températures de

60 à 115 degrés	6gr	
115 à 135 »	16	
135 à 150 »	8	
150 à 165 »	14	
165 à 180 »	30	(Si = 18,73 p. 100)
180 à 200 »	16	(Si = 19,58 »)
200 à 220 »	8	(Si = 20,78 »)
220 à 260 »	4	(Si = 21,96 »)
260 à 300 »	3	(Si = 22,78 »)
300 à 320 »	»	(Si = 23,59 »)

La partie la plus abondante, celle recueillie entre 165 et 180 degrés, distillée à l'air, a commencé à bouillir à 285 degrés ; jusqu'à 305 degrés, on a recueilli 25 grammes de liquide, et au-dessus de 305 degrés, 8 grammes seulement. Ce dernier produit renfermait 19,34 pour 100 de silicium.

On a repris tous les produits précédemment distillés, excepté ceux bouillant dans le vide au-dessus de 200 degrés, et on les a fractionnés sous la pression ordinaire.

On a obtenu :

Entre 175 et 215 degrés...	6,5 gr	
» 215 et 235 »	6,5	
» 235 et 243 » ...	25,0	(disilicate hexéthylique)
» 243 et 260 » ...	10,0	
» 260 et 276 » ...	15,0	
» 276 et 286 » ...	10,0	(Si = 17,85)
» 286 et 294 » ...	12,0	(Si = 18,22)
» 294 et 310 » ...	5,0	
	90,0	

Les parties recueillies entre 243 et 310 degrés ont été soumises à plusieurs fractionnements, sous la pression de 58 à 60 millimètres de mercure. On a obtenu :

	4e diston.	5e diston.	
	gr	gr	
Entre 170 et 195 degrés....	7,0	6,5	
» 195 et 205 »	10,0	9,5	(Si = 18,26)
» 205 et 215 »	7,0	7,0	
» 215 et 230 »	8,5	9,2	
» 230 et 240 »	6,0	5,0	(Si = 19,50)
» 240 et 285 »	7,0	6,8	
	45,5	44,0	

Les portions distillées dans le vide au-dessus de 200 degrés, et celles distillées, sous la pression de 58 à 60 millimètres, au-dessus de 285 degrés, ont été réunies et fractionnées sous la pression de 9 à 10 millimètres de pression.

On a eu, après trois distillations :

De 220 à 235°...	5,0 gr	(Si = 20,60, C = 37,01, H = 7,64)
De 235 à 245 ...	2,2	(Si = 20,99)
De 245 à 280 ...	6,0	(Si = 21,40)

Enfin les tout-dernières parties ont été distillées sous

une pression de 1 à 3 millimètres, et l'on a recueilli :

	gr	
De 270 à 320 degrés......	1,0	
De 320 à 360 »	3,0	(Si = 22,79)
Au-dessus de 360 »	2,1	(Si = 23,91)

On voit d'après tous ces chiffres, auxquels nous aurions pu en ajouter beaucoup d'autres, qu'il passe très-peu de liquide vers la température à laquelle on recueille des produits ayant une composition qui correspond à peu près à celle du bisilicate d'Ebelmen. La proportion de silice va en croissant, et dépasse celle qui correspond au bisilicate; les dosages de silice, pas plus que ceux de carbone et d'hydrogène, ne conduisent à des formules simples. Nous devons ajouter que, dans les opérations les plus diverses, nous avons toujours retrouvé à très-peu près la même composition pour les produits recueillis aux mêmes températures, sous la même pression.

D'un autre côté, nous avons essayé de préparer le bisilicate par le procédé indiqué par Ebelmen. Nous avons échoué, soit que nous ayons involontairement opéré d'une manière un peu différente de celle suivie par lui, soit que le disilicate éthylique n'existe pas dans ces circonstances. Nous ferons remarquer, en effet, que le mode de préparation indiqué (distillation sans thermomètre au-dessus de la température d'ébullition du mercure) ne donne pas de garanties complètes de pureté pour le produit.

ÉTHERS MÉTHYLSILICIQUES.

Dès l'époque où nous avons commencé notre travail sur les éthers siliciques, nous avions fait réagir l'esprit de bois sur le chlorure de silicium; comme Ebelmen (1), nous avions obtenu des produits impossibles à purifier, brunis-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 129.

sant rapidement et fétides. Nous avions remarqué qu'ils renfermaient tous du chlore.

Après avoir reconnu que les radicaux alcooliques renfermés dans les alcools peuvent déplacer ceux qui sont contenus dans les éthers composés (1), nous avons pensé que nous trouverions dans cette réaction un moyen d'obtenir les éthers méthylsiliciques.

Dans cette vue, nous avons purifié de l'esprit de bois en le traitant par le chlorure de calcium, et, après l'avoir séparé du chlorure à l'aide de l'eau, en le distillant plusieurs fois sur du sodium; puis nous avons enfermé le produit dans un tube avec du silicate d'éthyle, et nous avons chauffé le mélange pendant vingt heures à 210 degrés.

Le contenu du tube a fourni, comme produit principal, après plusieurs distillations fractionnées, un liquide bouillant entre 143 et 147 degrés, puis d'autres produits dont les points d'ébullition s'élevaient beaucoup plus haut.

La partie recueillie entre 143 et 147 degrés a donné à l'analyse les nombres suivants qui correspondent à la composition d'un *silicate mixte diméthyl-diéthylique* :

I.	Matière employée	0gr,3035
	Acide carbonique	0,432
	Eau	0,2435
II.	Matière employée	0,345
	Silice	0,115
III.	Produit redistillé entre 143 et 147° :	
	Matière employée	0,222
	Acide carbonique	0,325
	Eau	0,184
IV.	Autre préparation, partie distillant entre 145 et 147° :	
	Matière employée	0,290
	Acide carbonique	0,4315
	Eau	0,235

(1) *Bulletin de la Société Chimique* (nouvelle série), t. II, p. 100; 1864.

Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie. ($Si, C^6H^{16}O^4$).
C....	38,90	»	39,89	40,61	40,00
H....	8,94	»	9,20	9,00	8,88
Si....	»	15,51	»	»	15,55

Il est assez remarquable que, dans les conditions de nos expériences, et même en employant un grand excès d'esprit de bois, le produit principal formé, et le seul facilement isolable, soit cet éther mixte et non pas le silicate de méthyle ou le silicate monéthyl-triméthylique.

Dans une expérience, faite spécialement en vue d'obtenir des éthers mixtes renfermant une plus grande proportion de méthyle, ayant chauffé l'éther silicique à 250 degrés, pendant quinze heures, avec un excès d'esprit de bois, puis distillé et chauffé une seconde fois les produits bouillant au-dessus de 150 degrés, avec un excès d'esprit de bois, nous avons reconnu que la plus grande partie des composés formés passait toujours de 143 à 147 degrés. Redistillés de 145 à 147 degrés, ils ont fourni la matière de l'analyse IV. Si le silicate de méthyle et les éthers mixtes monométhylique et monéthylique se forment, comme il est probable, c'est en proportion beaucoup moindre.

La production simultanée d'une quantité considérable de composés très-peu volatils et répondant évidemment aux éthers polysiliciques ne pouvait s'expliquer que par la présence d'une certaine quantité d'eau dans l'esprit de bois employé, malgré les soins que nous avions mis à dessécher ce corps. Nous avons constaté, en effet, qu'il ne s'était pas formé dans la réaction traces d'oxyde de méthyle ni d'oxyde d'éthyle, dont la production aurait pu expliquer, sans l'intervention de l'eau, la formation de combinaisons polysiliciques.

Nous avons reconnu d'ailleurs qu'en chauffant avec de

nouvelles quantités d'éther silicique l'excès de l'alcool méthylique ayant servi dans une première opération, nous obtenions plus d'éther mixte, et par contre moins de composés polysiliciques.

Cette observation nous a engagés à apporter une attention particulière à la déshydratation de l'esprit de bois. Nous avons reconnu qu'un grand nombre de distillations (8 à 10 distillations) de ce liquide sur le sodium et sur le méthylate de soude ne suffisent pas pour enlever toute l'eau qu'il renferme. Il est probable que lorsque la proportion d'eau est descendue au-dessous d'une certaine limite, le méthylate de soude n'est plus décomposé.

On réussit mieux à dessécher l'esprit de bois en employant l'acide phosphorique anhydre.

L'alcool méthylique, distillé deux ou trois fois sur le sodium, puis une fois sur une petite quantité d'acide phosphorique anhydre, commence à bouillir à 65°,5, perd l'odeur désagréable qu'il possède d'ordinaire pour en prendre une qui rappelle celle de l'alcool vinique, et ne brunit plus en présence de la soude. Ainsi purifié et desséché, il ne donne plus, lorsqu'on le chauffe avec l'éther silicique, que des traces de produits polysiliciques.

Les remarques précédentes sur la difficulté que présente la purification et la dessiccation de l'esprit de bois nous ont portés à supposer que l'insuccès des tentatives d'Ebelmen et des nôtres pour obtenir le silicate de méthyle directement par l'action du chlorure de silicium sur l'esprit de bois avait pu tenir à l'impureté de l'alcool employé. L'expérience suivante nous a prouvé qu'il en était bien ainsi.

L'esprit de bois purifié et déshydraté, comme nous venons de le dire, versé peu à peu dans une fiole renfermant du chlorure de silicium, se comporte avec ce corps exactement comme l'alcool ordinaire. Il ne brunit pas plus que ce dernier. L'acide chlorhydrique se dégage en abondance avec réfrigération notable de la fiole où se produit la réac-

tion. Quand la proportion convenable d'alcool a été ajoutée, on distille. Au bout d'un petit nombre de distillations fractionnées, on isole aisément deux produits principaux, bouillant l'un de 120 à 122 degrés, et l'autre de 201 degrés à 202°,5, et dont le premier se forme presque seul lorsque l'esprit de bois est parfaitement desséché; l'un est le *silicate méthylique normal*, l'autre le *bisilicate hexaméthylique*.

Les produits obtenus dans nos premières expériences n'étaient pas encore tout à fait purs, et l'analyse y démontrait un léger excès de carbone provenant probablement de la présence d'une petite quantité d'alcool vinique dans notre esprit de bois. Pour éviter cet inconvénient, nous avons préparé de l'alcool méthylique pur en transformant l'esprit de bois rectifié en oxalate de méthyle, que nous avons ensuite purifié lui-même avec soin. La pureté de l'alcool méthylique a été constatée par l'analyse. Cet alcool, séché avec le sodium et ensuite avec l'acide phosphorique, n'a pas bruni avec le chlorure de silicium, et a donné les mêmes produits que précédemment.

Dans une opération faite avec de l'alcool qui avait été chauffé préalablement avec du silicate méthylique normal, ce qui est aussi un excellent moyen de dessiccation, tout le produit de la réaction a passé entre 121 et 126 degrés.

I.	Matière bouillant de 121 à 122 degrés	0,340 gr
	Acide carbonique	0,393
	Eau	0,244
II.	Matière employée	0,9275
	Silice	0,368

Le produit analysé renfermait encore 0,27 pour 100 de chlore. On l'a chauffé avec de l'alcool méthylique pur pendant une heure et demie à 180 degrés, et, après avoir redistillé le produit, on n'y a plus trouvé trace de chlore. Il pas-

sait entre 121 et 122 degrés, et a donné à l'analyse :

III.	Matière employée	0^{gr},280
	Acide carbonique	0,3255
	Eau	0,2005
IV.	Matière	0,4025
	Silice	0,161

En centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie ($Si,4CH^3,O^4$).
C....	31,56	»	31,68	»	31,58
H....	7,98	»	7,95	»	7,89
Si....	»	18,52	»	18,57	18,42

Voici les chiffres trouvés dans une détermination que nous avons faite de la densité de vapeur de cet éther :

Excès de poids du ballon	0^{gr},973
Température de la balance	20 degrés
Température du bain d'huile	190 »
Hauteur barométrique	760^{mm}
Capacité du ballon	333^{cc},5
Air restant	0^{cc},2

D'où résulte pour la densité le nombre 5,380.

La formule $Si,4CH^3,O^4$ exige 5,264, en admettant une condensation en 2 volumes.

La densité de l'éther à zéro est de 1,0589.

Le silicate de méthyle est un liquide limpide incolore; son odeur est éthérée et assez agréable. Il est assez soluble dans l'eau; la dissolution reste claire et ne laisse déposer de la silice gélatineuse qu'au bout de quelques semaines. Il brûle en répandant des fumées blanches. L'humidité le décompose assez rapidement, et l'alcool méthylique aqueux le transforme en éthers condensés.

Le *disilicate hexaméthylique* se forme dans la prépara-

tion du silicate normal, lorsque l'alcool employé est légèrement aqueux. Il peut aussi s'obtenir en chauffant l'éther normal avec de l'esprit de bois renfermant la quantité théorique d'eau. Il bout, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, de 201 degrés à 202°,5. Il ressemble d'ailleurs beaucoup par ses propriétés au silicate tétraméthylique.

En l'analysant, on a trouvé les résultats suivants :

I.	Matière employée	gr 0,288
	Acide carbonique	0,296
	Eau	0,180
II.	Matière	0,5655
	Silice	0,2665
III.	Silicate resté dans le ballon à densité :	
	Matière	0,3335
	Acide carbonique	0,340
	Eau	0,210

Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie. $2Si, 6CH^3, O^7$.
C	28,04	»	27,80	27,90
H	6,95	»	6,99	6,97
Si	»	22,0	»	21,70

La densité de vapeur a été trouvée de 9,19.

La formule $Si^2, (CH^3)^6, O^7$, avec une condensation en 2 volumes, exige 8,93.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon	1^{gr},2422
Température de la balance	24 degrés
» du bain d'huile	266°,5 therm. à mercure. (263° » à air.)
Hauteur barométrique	759^{mm},1
Capacité du ballon	253^{cc},25
Air restant	0^{cc},2

La densité du disilicate hexaméthylique à zéro est de 1,1441.

Nous n'avons pas réussi à isoler d'une manière nette d'autres éthers siliciques condensés, quoique nous ayons recueilli et analysé des produits bouillant beaucoup plus haut que le disilicate hexaméthylique et renfermant plus de silice. On a vu plus haut qu'il en a été de même pour les éthers éthyliques. Mais nous n'avons pas poussé les expériences aussi loin que pour les composés éthyliques, ayant beaucoup moins de matière à notre disposition.

Nous ferons remarquer, en passant, le faible intervalle qui sépare les points d'ébullition des deux silicates de méthyle et d'éthyle. La différence est de 44 degrés, soit 11 degrés seulement par $\text{Ꞓ}H^2$. L'intervalle entre les points d'ébullition des deux disilicates méthylique et éthylique est de 33 degrés, soit 5 degrés seulement par $\text{Ꞓ}H^2$.

CHLORHYDRINES MÉTHYL-SILICIQUES.

Monochlorhydrine. — Cet éther a été obtenu en chauffant 3 molécules de silicate de méthyle et 1 molécule de chlorure de silicium, pendant une heure, à 150 degrés, dans des tubes scellés. Soumis à la distillation, après l'ouverture des tubes, presque tout le produit passe de 113 à 117 degrés; après plusieurs fractionnements, on a recueilli le liquide bouillant entre 114°,5 et 115°,5; ce dernier a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée...............	gr 0,5965
	Silice........................	0,2295
II.	Matière........................	0,2695
	Acide carbonique...............	0,2305
	Eau...........................	0,142
III.	Matière employée...............	0,7255
	Chlorure d'argent..............	0,6625

En centièmes.

	I.	II.	III.	Théorie $Si(CH^3)^3ClO^3$.
C....	»	23,31	»	23,00
H....	»	5,85	»	5,75
Si....	17,95	»	»	17,89
Cl....	»	»	22,59	22,68

La densité à zéro de la monochlorhydrine méthylique est de 1,1954.

Sa densité de vapeur a été trouvée de 5,578; la théorie exige 5,42.

Excès de poids du ballon........	1gr,2147
Température de la balance......	19 degrés
» du bain...........	170°,5
Hauteur barométrique..........	766mm,5
Capacité du ballon.............	369cc,5
Air restant....................	0cc

La monochlorhydrine méthylique est un liquide d'une odeur éthérée, brûlant avec une flamme bordée de vert, et répandant des fumées blanches de silice. Comme les produits suivants, elle est facilement décomposée par l'humidité; avec l'esprit de bois, elle régénère le silicate de méthyle.

On verra plus loin qu'elle peut servir pour la préparation d'éthers mixtes.

Dichlorhydrine. — Cet éther a été obtenu en chauffant pendant une heure, à 160 degrés, 2 molécules de monochlorhydrine méthylsilicique avec 1 molécule de chlorure de silicium. La réaction est un peu moins facile et moins nette que pour la préparation de la monochlorhydrine.

La plus grande partie du produit passait entre 98 et 103 degrés. Après quatre distillations fractionnées, on a analysé le liquide bouillant de 98 à 103 degrés.

I.	Matière employée	$0^{gr},2565$
	Acide carbonique	0,140
	Eau	0,0855
II.	Matière	0,448
	Silice	0,170
III.	Matière	0,9325
	Chlorure d'argent	0,1669

Soit :

	I.	II.	III.	Théorie $Si(CH^3)^2Cl^2O^2$.
C	14,85	»	»	14,90
H	3,70	»	»	3,72
Si	»	17,68	»	17,39
Cl	»	»	44,28	44,10

La densité à zéro est de 1,2595.

La densité de vapeur, ainsi qu'il ressort des nombres suivants :

Excès de poids du ballon	$0^{gr},8755$
Température de la balance	20 degrés
» du bain	$182^{o},5$
Hauteur barométrique	$761^{mm},4$
Capacité du ballon	$272^{cc},75$
Air restant	$0^{cc},5$

a été trouvée de 5,66 au lieu de 5,57 qu'exige la théorie.

Les propriétés de la dichlorhydrine se rapprochent beaucoup de celles de la monochlorhydrine.

Trichlorhydrine. — Ce corps a été préparé en chauffant 1 molécule de chlorure de silicium et 3 molécules de dichlorhydrine, pendant douze heures, à 220 degrés. Il s'obtient beaucoup plus difficilement que les précédents, et surtout que la monochlorhydrine. Après un temps aussi long, il restait encore une certaine quantité de chlorure de silicium

et de dichlorhydrine n'ayant pas réagi l'un sur l'autre. La plus grande partie du produit distillait vers 84 degrés. On a analysé ce qui, après plusieurs fractionnements, bouillait entre 82 et 86 degrés.

		gr
I.	Matière employée.	0,298
	Acide carbonique.	0,080
	Eau	0,0485
II.	Matière.	0,251
	Silice.	0,092
III.	Matière	0,4105
	Chlorure d'argent.	1,070

Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie $SiC H^3Cl^3O$.
C	7,29	»	»	7,25
H . . .	1,81	»	»	1,81
Si	»	17,05	»	16,92
Cl	»	»	64,46	64,35

La densité de vapeur théorique est de 5,73.

On a trouvé, en employant la méthode de Gay-Lussac, 5,66.

Poids du liquide employé.	$0^{gr},445$
Température du bain d'huile.	$134^{o},5$
Volume occupé par la vapeur.	$109^{cc},0$
Hauteur barométrique.	759^{mm} à $23^{o},5$
Hauteur du mercure dans la cloche au-dessus du niveau extérieur.	$128^{mm},3$

ÉTHERS MIXTES MÉTHYLIQUES.

La monochlorhydrine méthylsilicique, traitée par un léger excès d'alcool ordinaire, a réagi sur ce dernier à la température ordinaire avec dégagement d'acide chlorhydrique. Le produit principal est un éther monéthyl-triméthylique.

Il ne reste pas de monochlorhydrine; il ne se forme pas de silicate de méthyle, et après que le léger excès d'alcool a été chassé, le produit commence à bouillir à 133 degrés. Il y a aussi formation d'une petite quantité de composés bouillant à une température supérieure, et spécialement vers celle qui correspond au point d'ébullition du silicate diméthyl-diéthylique décrit plus haut.

Le liquide distillé entre 133 et 135 degrés a donné à l'analyse :

I.	Matière	gr 0,289
	Silice	0,106
II.	Matière	0,245
	Acide carbonique	0,324
III.	Eau	0,1885

En centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie $Si(CH^3)^3C^2H^5O^4$.
C....	»	36,03	»	36,14
H....	»	8,55	»	8,43
Si....	17,14	»	»	16,86

La densité du liquide à zéro a été trouvée de 1,023

Pour nous rendre compte de la formation de l'éther diéthyl-diméthylique qui avait accompagné celle du composé précédent, nous avons examiné l'alcool restant après la réaction. Il distillait en grande partie entre 72 et 74 degrés; traité par de la potasse en poudre pour lui enlever l'acide chlorhydrique qu'il pouvait contenir, distillé, puis laissé pendant une nuit sur du carbonate de potasse fraîchement calciné, il a donné à l'analyse :

Matière	gr 0,1995
Acide carbonique	0,300
Eau	0,225

Soit :

		CH^4O	C^2H^6O
C....	40,94	37,5	52,17
H....	12,53	12,5	13,04

Un mélange d'alcool éthylique avec 21,58 pour 100 d'eau aurait la même composition que le produit analysé; mais nous nous sommes assurés qu'en laissant de l'alcool à 36 degrés Baumé en contact avec le même carbonate de potasse, on l'amène à marquer 96 degrés à l'alcoomètre de Gay-Lussac.

L'alcool restant renfermait donc de l'esprit de bois, et le silicate diéthyl-diméthylique s'était formé par l'action de l'alcool sur le silicate monéthylique-triméthylique, avec élimination de méthyle sous forme d'alcool méthylique.

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, l'*éther mixte diméthyl-diéthylique* est de beaucoup le plus facile à obtenir, et il a une tendance à se former concurremment avec les autres éthers.

On l'obtient (*voir* p. 33) par l'action de l'esprit de bois sur le silicate d'éthyle, mais aussi par la réaction de l'alcool éthylique et de la dichlorhydrine méthyl-silicique.

Le produit obtenu par ce dernier procédé et bouillant de 143 à 146 degrés a donné à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,270
	Silice	0,091
II.	Matière	0,240
	Acide carbonique	0,3485
	Eau	0,191
III.	Matière	0,3635
	Silice	0,1225

	I.	II.	III.	Théorie $Si(C^2H^5)^2(CH^3)^2O^4$.
C....	»	39,56	»	40,00
H....	»	8,83	»	8,88
Si....	15,73	»	15,71	15,55

La matière de l'analyse III était restée dans le ballon après une expérience qui a donné pour la densité de vapeur de l'éther diéthyl-diméthylique 6,178.

La théorie exige 6,233.

Voici les données de l'opération :

Excès de poids du ballon.......	0gr,9569
Température de la balance......	21°,5
Température du bain..........	192 degrés
Hauteur barométrique.........	763mm,7
Capacité du ballon............	279cc,75
Air restant..................	5cc,25

Densité du liquide à zéro degré = 1,004.

L'*éther triéthyl-monométhylique* a été obtenu par la réaction de la monochlorhydrine éthylique sur l'alcool méthylique. Il bout entre 155 et 157 degrés. Il a donné à l'analyse :

I.	Matière employée........	0,3945
	Silice..................	0,118
II.	Matière................	0,2325
	Acide carbonique.......	0,364
	Eau..................	0,1925

Soit :

	I.	II.	Théorie $Si(CH^3)(C^2H^5)^3O^4$.
C........	»	42,71	43,30
H.......	»	9,21	9,28
Si.......	13,96	»	14,43

On a traité, comme après la préparation de l'éther mixte monéthylique-triméthylique, l'alcool restant. On a trouvé cette fois-ci, mélangé à l'esprit de bois pur employé, de l'alcool éthylique, ainsi que le prouvent les deux analyses suivantes du produit recueilli entre 73 et 77 degrés.

I.	Matière...............	0,171
	Acide carbonique........	0,278
	Eau...................	0,0955

II.	Matière	0,1545
	Acide carbonique	0,252
	Eau	0,179

Soit :

	I.	II.	Théorie CH^4O.	Théorie C^2H^6O.
C	44,34	44,51	37,5	52,17
H	12,69	12,89	12,5	13,04

Il s'était encore produit de l'éther diéthylique-diméthylique, et c'est sans doute à sa présence en petite quantité que sont dus les chiffres un peu trop faibles trouvés plus haut pour le carbone et pour l'hydrogène.

La densité à zéro de l'éther monométhyl-triéthylique a été trouvée de 0,989.

On a préparé encore un silicate mixte *diméthyl-diamylique*, en faisant réagir la monochlorhydrine méthyl-silicique sur les deux tiers de son poids d'alcool amylique. Après quatre distillations fractionnées, la plus grande quantité du produit passe entre 225 et 235 degrés. C'est la matière recueillie entre ces limites de température qui a été analysée.

I.	Matière	0,2425
	Acide carbonique	0,478
	Eau	0,2375
II.	Matière	0,3795
	Silice	0,0865

Soit :

	I.	II.	Théorie $Si(CH^3)^2(C^5H^{11})^2O^4$.
C	53,76	»	54,54
H	10,89	»	10,61
Si	»	10,64	10,61

La décomposition de cet éther ne peut pas être achevée avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque. Pour doser

la silice, il est nécessaire d'employer une solution alcoolique de potasse.

Nous retrouvons encore ici la tendance déjà signalée plus haut à la production des éthers mixtes renfermant un même nombre de molécules des deux radicaux alcooliques. Le nombre faible trouvé pour le carbone s'explique par le mélange d'une petite quantité d'éther monamyl-triméthylique.

Action des anhydrides sur l'éther silicique normal. — Après avoir étudié l'action des alcools sur les éthers siliciques, et avoir constaté qu'il y a échange entre l'éther et l'alcool des radicaux que renferment ces composés, nous devions nous demander s'il ne serait pas possible de réaliser un pareil échange avec des corps renfermant des radicaux acides. Nous avons tenté d'abord d'obtenir un éther silicique dans lequel une partie des radicaux d'alcool seraient remplacés par des radicaux d'acide, en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'éther silicique. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, il ne se forme pas, dans ces conditions, une silico-acétine éthylique, avec élimination de chlorure d'éthyle, mais bien une chlorhydrine éthyl-silicique, avec production simultanée d'acétate d'éthyle.

On parvient à réaliser la production d'une acétine en chauffant de l'acide acétique anhydre avec du silicate d'éthyle en vase clos.

L'acide acétique anhydre a été purifié en le faisant digérer à l'ébullition, dans un appareil à réfrigérant retourné, sur du zinc métallique, puis sur un alliage de zinc et de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se manifestât plus de dégagement gazeux.

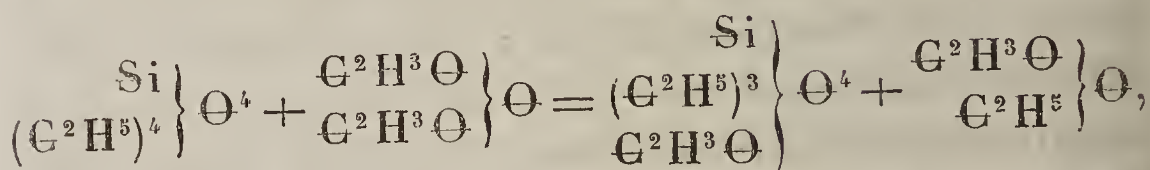
On a chauffé 25 grammes d'éther silicique avec 13 grammes d'acide acétique anhydre (bouillant de 138°,5 à 140 degrés), pendant quatorze heures, à 180 degrés.

Après ouverture du tube, et après huit distillations frac-

tionnées, on a recueilli :

						gr
Entre	77	et	80	degrés	....	7,0
»	80	et	95	»	....	2,5
»	95	et	165	»	....	4,0
»	165	et	177	»	....	3,0
»	177	et	181	»	....	2,5
»	181	et	192	»	....	5,0
»	192	et	197	»	....	2,5
»	197	et	204	»	....	1,25
»	204	et	230	»	....	1,0
Au-dessus		de	230	»	il reste...	5,0
						33,75

Le produit distillant d'abord est de l'acétate d'éthyle. Théoriquement, et d'après l'équation



$$\left.\begin{matrix}Si\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}O^4+\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}Si\\(C^2H^5)^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^4+\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O,$$

il aurait dû se produire $11^{gr},2$ d'acétate d'éthyle. On en a recuilli environ $9^{gr},5$.

Quant aux parties bouillant plus haut, on a analysé celles passant entre 177 et 181 degrés (1 et 2), entre 192 et 197 degrés (3), entre 183 et 193 degrés (4) :

(1)	Matière	0,242
	Acide carbonique	0,390
	Eau.....	0,197
(2)	Matière (178-182)	0,319
	Silice.................	0,0875
(3)	Matière	0,279
	Acide carbonique	0,440
	Eau..................	0,2005
(4)	Matière	0,2865
	Acide carbonique	0,458
	Eau..................	0,2365

	I.	II.	III.	IV.	Théorie $Si(C^2H^5)^3C^2H^3O, O^4$.
C...	43,94	»	42,94	43,57	43,24
H...	9,06	»	7,99	9,09	8,11
Si...	»	12,80	»	»	12,61

La décomposition de ces éthers ne se fait pas facilement lorsqu'on emploie la solution alcoolique d'ammoniaque, et d'ordinaire il y a perte de silice. Il vaut mieux employer une solution alcoolique de potasse.

Les analyses précédentes montrent que le point d'ébullition de la monacétine éthylsilicique doit être situé vers 190 degrés. La formation de l'acétate d'éthyle et la saponification par la potasse avec production d'acétate rendent d'ailleurs la formation de ce composé incontestable, quoiqu'il soit difficile à séparer nettement par distillation fractionnée.

La silico-acétine éthylique est un liquide limpide légèrement huileux, d'une odeur agréable faiblement acétique, qui devient plus prononcée lorsqu'il a été exposé quelque temps à l'humidité. Il brûle en répandant des fumées de silice.

Le produit d'une autre préparation, distillé sous une pression de 52 centimètres de mercure, parce que l'on craignait une décomposition en opérant sous la pression ordinaire, a été recueilli entre 135 et 145 degrés une première fois et analysé, puis entre 135 et 140 degrés après plusieurs fractionnements et également analysé. On a trouvé :

I.	Matière................	0,474
	Silice.................	0,1285
II.	Matière................	0,436
	Silice.................	0,1185

Soit 12,64 et 12,68 pour 100 de silicium ; la formule en exige 12,61.

Acide borique et éther silicique. — Dans la pensée d'obtenir un borosilicate éthylique, nous avons chauffé du silicate d'éthyle avec de l'acide borique fondu (3 grammes d'acide pour 28 grammes d'éther, soit 2 molécules pour 3) pendant douze heures à 240 degrés.

Tout l'acide s'est dissous; il ne s'est pas dégagé de gaz à l'ouverture du tube. Après six ou huit distillations fractionnées, on a recueilli :

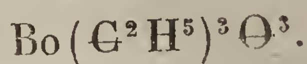
Au-dessous de 119 degrés........	2gr
De 119 à 125 degrés...........	8
De 125 à 140 »	2
	12

Le produit principal est un liquide brûlant avec une flamme verte et possédant toutes les propriétés de l'éther borique, qui, d'après Ebelmen et Bouquet, bout à 119 degrés.

Le reste bouillait beaucoup plus haut, et ce qui a distillé ne renferme pas d'acide borique. Ce sont des éthers siliciques condensés. Dans le ballon il reste de la silice sans acide borique.

En supposant tout l'acide borique transformé en éther, on aurait dû avoir 12 grammes de ce produit. La partie recueillie entre 119 et 125 degrés est de l'éther borique pur, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

Matière..............	0,2105
Acide carbonique......	0,3795
Eau.................	0,199



		Théorie $Bo(C^2H^5)^3O^3$.
C...........	49,19	49,31
H...........	10,51	10,27

On voit que l'éther borique agit sur l'éther silicique comme l'eau, et non pas comme l'acide acétique anhydre.

Nous ferons observer que l'on trouvera peut-être dans cette réaction un procédé de préparation de certains éthers qui n'ont pu être obtenus jusqu'ici.

De tous les faits que nous venons d'exposer, le caractère tétratomique du silicium nous paraît ressortir de la manière la plus évidente. Il n'est pas possible de réduire les symboles qui représentent la composition des monochlorhydrines et des trichlorhydrines éthyl et méthyl-siliciques, des éthers mixtes, monamyl-triéthylique, monéthyl-triméthylique, monométhyl-triéthylique, ni de la silico-acétine éthylique.

L'existence de ces composés et leurs formules s'interprètent de la manière la plus simple en admettant, comme nous l'avons fait, que le chlorure de silicium est $SiCl^4$, la silice SiO^2, et que l'hydrate silicique SiH^4O^4 se comporte comme le font les acides polybasiques de la Chimie organique et de la Chimie minérale.

Dans un autre Mémoire, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus en étudiant les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques.

STATIQUE DES CULTURES INDUSTRIELLES DE L'ALSACE;

PAR M. BOUSSINGAULT.

LE TABAC.

J'ai entrepris de faire la statique des cultures industrielles de l'Alsace, c'est-à-dire de déterminer ce qu'exigent et consomment d'engrais les cultures dont l'objet n'est plus la production des céréales ou des fourrages, mais des plantes qui sont les matières premières de certaines industries. Dans l'année qui vient de s'écouler, je me suis occupé du

tabac. Il restera à traiter successivement du houblon, du chanvre, du lin, de la garance, etc. Des recherches du même genre, si elles étaient entreprises dans diverses localités, fourniraient, sans aucun doute, des faits intéressants à l'agronomie.

C'est une opinion adoptée par tous les cultivateurs et justifiée d'ailleurs par la pratique, que les cultures dites *industrielles* épuisent considérablement le sol; aussi ne sont-elles adoptées que là où il est possible de se procurer du fumier en abondance, ou bien encore dans les contrées où les terres sont naturellement douées d'une fertilité exceptionnelle. Au reste, pour plusieurs de ces cultures, c'est peut-être moins une dépense définitive qu'une avance d'engrais, car, après la récolte, le sol est encore tellement fécond, que l'on en obtient, sans le fumer, de riches moissons de froment.

La question de savoir si le cultivateur prête seulement ou donne en totalité l'engrais à la culture industrielle ne pouvait être résolue qu'en dosant les éléments assimilés par la plante. Dans une étude de cette nature, je n'ai pas voulu être obligé de recourir aux autres pour obtenir les renseignements précis dont j'avais besoin. J'ai obtenu de l'Administration l'autorisation de planter du tabac sur une parcelle de $18^{\text{ares}},45$. C'est dans cette plantation, fort limitée sans doute, mais bien cultivée, que j'ai pris les données qui sont la base de ce travail.

Le sol étant parfaitement préparé, fortement fumé avec du fumier de la ferme et des vidanges de latrines, on y a repiqué des plants élevés en pépinière. Ce repiquage a été exécuté le 15 juin.

État de la plantation le 8 *juillet* 1857.

La pièce de $18^{\text{ares}},45$ portait 5740 plants. Sur 1 hectare on en aurait eu 31111. Les plants étaient garnis de 6 à 8 feuilles, dont les plus avancées avaient 25 centimètres de

longueur, sur 15 centimètres de plus grande largeur. On a marqué un assez grand nombre de plants de même hauteur, de même aspect : c'était dans ces plants que l'on devait prendre ceux que l'on examinerait plus tard.

Poids et constitution du plant de tabac enlevé le 8 juillet.

Le 8 juillet, on a enlevé 5 plants qu'on a fait sécher à l'air. Après un mois d'exposition, ils avaient une couleur brune et l'apparence, la flexibilité du tabac séché par les planteurs. Coupés très-menu, deux de ces plants ont été portés à l'étuve chauffée à 110 degrés.

Après dessiccation, les deux plants ont pesé :

Feuilles	6^{gr},130
Tiges et racines	2,285
	8,415

Pour 1 plant :

Feuilles	3^{gr},065
Tiges et racines	1,142
	4,2075

Dosage de l'azote. — Acide sulfurique normal équivalant à azote 0^{gr},04375.

Matière sèche :

Feuilles	0^{gr},728
Tiges et racines	0,272
	1.000

Titre de l'acide :

Avant	28^{cc},8
Après	27,5

Différence.	1,3 équivalant à azote.	0^{gr},0008
On avait ajouté une première pipette d'acide équivalant à		0,04375
		0,04455 = azote

Un plant moyen et sec de tabac enlevé le 8 juillet, pesant 4gr,2075, contenait : azote 0gr,18744.

Dosage de la potasse. — Inciné :

Feuilles.........	gr 5,402
Tiges et racines...	2,013
	7,415 de plants séchés à 110 degrés.

Les cendres ont été traitées par 40 centimètres cubes d'eau. On a titré l'alcali dans 10 centimètres cubes de la dissolution, après avoir expulsé l'acide carbonique par l'ébullition lorsqu'on eut ajouté l'acide. La pipette d'acide sulfurique normal équivalait à potasse 0gr,05893. On emploie deux pipettes d'acide.

Titre de l'acide :

Avant........	cc 29,15	
Après........	11,50	
Différence...	17,65 équivalant à potasse.	gr 0,03568
Pour la première pipette d'acide...........		0,05893
Potasse dans 10 centimètres cubes de dissolution.		0,09461
Dans 40 centimètres cubes de dissolution.....		0,37844
Dans un plant sec arraché le 8 juillet et pesant 4gr,2075, potasse................		0,21473
Pour 100................	5,103.	

Dosage de l'acide phosphorique. — Les cendres lessivées, d'où l'on avait enlevé la potasse, ont été traitées par l'acide chlorhydrique. Après s'être assuré qu'il y avait un excès de chaux dans la dissolution, on a précipité par l'ammoniaque bien caustique. On a obtenu phosphate basique de chaux, 0gr,220, représentant ce sel dans 7,415 de plants secs.

Le plant moyen pesant 4gr,2075, on a, pour le phosphate, 0gr,1248, équivalant à acide phosphorique 0gr,0572.

Pour 100 : 1,36.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. — La matière, placée dans une nacelle de platine, est brûlée dans un courant d'oxygène sec. On a pris des parties proportionnelles de feuilles, de tiges et de racines du tabac demeuré à l'air, et contenant, par conséquent, l'eau qu'il aurait perdue par une dessiccation à 110 degrés.

Tabac coupé en petits morceaux mis à dessécher...	0gr,600	Brûlé.....	0gr,807
Tabac contenant, en matière sèche..................	0,508	Sec......	0,683
Eau.....................	0,092	Eau à ôter.	0,124

Par la combustion, on a obtenu :

Acide carbonique.....	0gr,705	= carbone...	0gr,1923
Eau condensée.......	0,310		
Eau à retrancher.....	0,124		
Eau dosant l'hydrogène.	0,186	= hydrogène.	0,02067

Cendres restées dans la nacelle de platine, 0gr,170.

Comme ces cendres, très-alcalines, retenaient de l'acide carbonique provenant de la combustion du carbone et ayant par conséquent échappé au dosage, on a dû déterminer le poids de cet acide.

Dosage de l'acide carbonique contenu dans les 0gr,17 de cendres alcalines.

Acide carbonique 0gr,032 = carbone..	0gr,0087
Carbone déjà obtenu...............	0,1923
Dans 0gr,683 de tabac sec, carbone...	0,2010

Matières minérales contenues dans le tabac sec, déduction faite de l'acide carbonique uni aux carbonates, et

provenant de la combustion du carbone de la matière organique.

	gr
0^{gr},683 de tabac sec ont laissé, cendres.....	0,170
L'acide carbonique contenu était..........	0,032
Substances minérales, acide carbonique déduit.	0,138
Pour 100 de la plante sèche.............	20,20
100 de plante sèche contiennent potasse....	5,10
Substance minérale, moins la potasse.......	15,10
100 de plante sèche contiennent acide phosphorique.........................	1,36
Substances minérales moins la potasse et l'acide phosphorique.......................	13,74

Composition du tabac arraché le 8 *juillet.*

	Pour 100 parties de tabac sec.		Pour un plant de tabac sec pesant 4^{gr},207.
			gr
Carbone................	29,45		1,2389
Hydrogène..............	3,03		0,1275
Azote..................	4,45		0,1872
Oxygène (?)............	42,87		1,8036
Acide phosphorique......	1,36	20,20	0,0572
Potasse................	5,10		0,2146
Autres substances minérales.	13,74		0,5781
	100,00		4,2075

Le dosage du carbone n'a présenté aucune difficulté; cependant j'ai été frappé de la forte proportion d'oxygène dosée dans le tabac. En effet, si l'on calcule la composition de la matière organique de la plante, déduction faite de la matière minérale, on trouve, dans 100 parties :

Carbone..................	36,91
Hydrogène................	3,80
Azote....................	5,58
Oxygène..................	53,71
	100,00

Le 8 juillet, le plant de tabac repiqué depuis le 15 juin pesait sec $4^{gr},2075$:

Poids du plant sec	$\overset{gr}{4},2075$
Carbone assimilé	1,2393
Azote assimilé	0,1872
Acide phosphorique	0,0572
Potasse	0,2146

Dans les 5740 plants contenus sur $18^{ares},45$:

Poids des plants secs	$\overset{kil}{24},151$
Carbone	7,114
Azote	1,074
Acide phosphorique	0,328
Potasse	1,232
Autres substances minérales	3,318

Poids et constitution du plant de tabac le 30 *juillet.*

Du 8 au 30 juillet, la plantation avait fait de grands progrès. On procédait au *pincement;* les bourgeons floraux étaient apparents.

J'ai enlevé un des plants qu'on avait marqués le 8; sa hauteur était de 60 centimètres ; le diamètre de la tige, mesuré au collet de la racine, $2^{c},5$.

Le chevelu des racines avait au maximum 30 centimètres. Comme la plupart des autres plants de la culture, il portait 14 feuilles.

La plus développée avait 45 centimètres de longueur ; 30 centimètres à sa plus grande largeur.

Après dessiccation à l'étuve chauffée à 110 degrés, on a pesé :

Feuilles	$\overset{gr}{35},46$
Tige	13,40
Racines et chevelu	3,82
La plante sèche	52,68

Dosage de l'azote.—Soumis à l'analyse en matière sèche :

Feuilles	0,673 gr
Tiges	0,254
Racine	0,073
	1,000

Acide sulfurique normal équivalant à azote 0gr,04375.

Titre de l'acide :

Avant	34,8 cc		
Après	2,7		
Différence	32,1	équivalant à azote.	0,04036 gr

Le plant enlevé le 30 juillet, pesant 52gr,68, contenait azote 2gr,1262.

Dosage de la potasse. — Incinéré ce qui restait après le dosage de l'azote : 51gr,68 de plante sèche. Les cendres ont pesé 10gr,75. La moitié des cendres obtenues, 5gr,375, ont été traitées par 50 centimètres cubes d'eau. On a titré 10 centimètres cubes de la dissolution. La pipette de l'acide sulfurique employé équivalait à potasse 0gr,05893; on a employé 4 pipettes d'acide; on a chassé l'acide carbonique.

Titre de l'acide :

Avant	29,15 cc	
Après	9,275	
Différence	19,875 équivalant à potasse.	0,04018 gr
Pour les trois premières pipettes d'acide déjà introduit		0,17679
Dans 10 centimètres cubes de la dissolution, potasse		0,21697
Dans les 50 centimètres cubes de dissolution, potasse		1,08485
Dans les 10gr,750 de cendres, répondant à 51gr,68 de plante sèche		2,16970

Dans le plant sec entier, pesant 52gr,680, potasse	gr 2,17300
Dans 100 parties de la plante sèche, potasse..	4,12500

Dosage de l'acide phosphorique. — On a retiré des cendres lessivées pour en doser l'alcali, représentant la moitié des cendres provenant de 51gr,68 de plante sèche :

Phosphate de chaux tribasique	gr 0,709
Contenant acide phosphorique	0,3247
Dans la totalité des cendres employées, acide phosphorique	0,6494
Dans les cendres du plant, pesant 52gr,680	0,6620
Dans 100 parties de la plante sèche, acide phosphorique	1,2566

Carbone et hydrogène. — Malheureusement, je n'ai pu doser ces éléments, la totalité de la plante ayant été brûlée après qu'on eut prélevé ce qui était nécessaire pour le dosage de l'azote. J'ai pris, pour le carbone et l'hydrogène, les résultats moyens fournis par les plants de tabac enlevés le 10 septembre.

Dosage des substances minérales autres que l'acide phosphorique et la potasse. — Dans le plant sec pesant 52gr,680 :

Cendres		gr 10,958	acide CO^2 non déduit
Potasse dosée	gr 2,173		
Acide phosphorique	0,662		
Acide carbonique de la potasse	0,950		
	3,785	3,785	
Matières minérales, acide phosphorique et potasse déduits		7,173	
Dans 100 parties de plante sèche		13,615	

Composition du tabac enlevé le 30 juillet.

	Dans 100 parties du plant sec.	Dans le plant de tabac pesant 52gr,680.
		gr
Carbone	32,56 (1)	17,153
Hydrogène	3,49	1,839
Azote	4,04	2,128
Oxygène	40,91	21,551
Acide phosphorique	1,26	0,664
Potasse	4,12	2,170
Autres substances minérales	13,62	7,175
	100,00	52,680

Abstraction faite des substances minérales, on aurait pour la composition de la matière organique :

Carbone	40,2
Hydrogène	4,3
Azote	5,0
Oxygène	50,5
	100,0

Le 30 juillet, le plant enlevé pesait, sec. 52gr,680

	gr
Poids du plant	57,153
Carbone	16,496
Azote	2,128
Acide phosphorique	0,664
Potasse	2,170
Autres substances minérales	7,173

(1) Carbone et hydrogène estimés d'après le carbone et l'hydrogène dosés dans les plants du 10 septembre.

Dans les 5740 plants contenus sur 18^{ares},45 :

Poids des plants secs........	302,38 kil
Carbone..................	98,458
Azote....................	12,215
Acide phosphorique.........	3,811
Potasse..................	12,456
Autres substances minérales....	41,173

Poids et constitution des plants de tabac, le 10 septembre.

Le 10 septembre on commence la cueillette.

L'Administration avait fixé le nombre de feuilles à livrer à 11 pour chaque plant.

Malgré la sécheresse extraordinaire qui avait régné presque sans interruption depuis le commencement de la culture, le tabac était magnifique; il avait supporté, sans souffrir, l'insolation la plus intense; les champs offraient cependant un aspect assez triste : les feuilles des topinambours, des betteraves, des pommes de terre, flétries et pendantes durant le jour, ne se redressaient que par les rosées abondantes qu'elles recevaient dans la nuit.

Le 10 septembre, j'ai arraché un des plants désignés le 8 juillet.

Les feuilles vertes ont pesé.	1652 gr	Séchées à l'étuve..	207,8 gr
La tige a pesé...........	959	»	136,1
Le corps de la racine	212	»	40,1
Le chevelu de la racine....	209	»	26,8
Poids du plant vert.......	3032	Poids du plant sec.	410,8

Dosage de l'azote dans la plante sèche.

On prend des parties proportionnelles.

Matière sèche :	feuilles...........	0,5059 gr
»	tiges.............	0,3313
»	corps de la racine...	0,0976
»	racine et chevelu...	0,0652
		1,0000

Acide sulfuriq. normal : une pipette équivalant à azote.			0,04375 gr
Titre de l'acide : avant.	32,65 cc		
» après.	7,60		
Différence...	25,05	équivalant à azote.	0,03356

Dans le plant enlevé le 10 septembre, pesant sec 410gr,80, azote........................ 13,7865

Dosage de la potasse.

On prend des parties proportionnelles.

Incinér. de la plante séchée ;	brûlé :	feuilles	8,093 gr
»	»	tiges	5,301
»	»	corps de racine...	1,562
»	»	racine et chevelu..	1,044
			16,000

Cendres, presque blanches, ont pesé 2gr,165 ; elles renfermaient cependant encore un peu de charbon.

Traité les 2gr,165 de cendres par 250 centimètres cubes d'eau.

On a déterminé la proportion d'alcali sur 20 centimètres cubes de la dissolution.

Acide sulfurique normal, équivalant à potasse.....			0,1475 gr
Titre de l'acide : avant.	33,5		
après.	23,4		
	10,1	équivalant à potasse.	0,04435
Dans 250 centimètres cubes de dissolution, provenant de cendres 2gr,165................		potasse.	0,5544
Dans le plant entier, pesant 410gr,8.....		potasse.	14,2342

Pour 100 : 3,46.

Dosage de l'acide phosphorique.

Les 2gr,165 de cendres dont on avait extrait la potasse

par la lixiviation et qui provenaient de 16 grammes de tabac sec, ont été traités par l'acide chlorhydrique, et le phosphate précipité par l'ammoniaque exempte de carbonate. On s'était assuré qu'il y avait de la chaux en excès dans la cendre.

On a obtenu 0gr,307 de phosphate de chaux basique.

Dans les cendres de 16 grammes de tabac sec :

Acide phosphorique....... 0gr,1406

Dans les 410gr,8 de tabac sec, poids du plant arraché le 10 septembre :

Acide................... 3gr,611

Pour 100 : 0,88.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Opéré sur 1 gramme de matière, en prenant des parties proportionnelles :

Tabac sec :	feuilles..................	0gr,5059
»	tige.....................	0,3313
»	corps de la racine........	0,0976
»	racine et chevelu.........	0,0652
		1,0000

Carbone. Acide carbonique obtenu. 1gr,239 = carbone. 0gr,3379

Hydrogène. Eau obtenue......... 0,337 = hydrog.. 0,0374

Substances minérales. Il est resté dans la nacelle de platine, cendres.............................. 0,1700

Acide carbonique dosé dans les cendres............. 0,0330

Substances minérales, acide carbonique déduit...... 0,1370

Les 0gr,033 d'acide carbonique retenu dans les cendres renfermaient : carbone......................... 0,0090

Carbone dosé directement........................ 0,3379

Total du carbone... 0,3469

Matières minérales contenues dans le plant de tabac sec.

100 de plante sèche ont laissé :

	gr
Cendres	17,00
Acide carbonique contenu	3,30
Substances minérales, déduction faite de l'acide carbonique	13,70

100 de la plante sèche contiennent :

Acide phosphorique	0,88	4,34
Potasse	3,46	
Substances minérales dans 100 de plant de tabac, déduction faite de l'acide phosphorique et potasse		9,36

Composition du plant de tabac enlevé le 10 septembre.

	Dans 100 de tabac sec.	Dans le plant pesant sec 410gr,8.
		gr
Carbone	34,69	142,506
Hydrogène	3,74	15,364
Azote	3,36	13,803
Oxygène	44,51	182,847
Acide phosphorique	0,88	3,615
Potasse	3,46	14,214
Autres substances minérales	9,36	38,451
	100,00	410,800

Abstraction faite des substances minérales, on aurait pour la composition de la matière organique de la plante :

Carbone	40,2
Hydrogène	4,3
Azote	3,9
Oxygène	51,6
	100,0

Dans le plant enlevé le 10 septembre, et pesant sec 410gr,800, il y avait :

	gr
Carbone	142,506
Azote	13,803
Acide phosphorique.......	3,615
Potasse...	14,214
Autres substances minérales.	38,451

Dans les 5740 plants contenus sur 18ares,45 :

	kil
Poids des plants secs......	2358,00
Carbone	817,98
Azote	79,23
Acide phosphorique.......	20,75
Potasse.................	81,59
Autres substances minérales.	220,71

Développement du tabac pendant la culture.

Pour se former une idée de la rapidité de la croissance de l'organisme végétal, il suffit de comparer ce qu'étaient le poids et la composition du plant de tabac le 8 juillet, le 30 juillet et le 10 septembre.

Époques de l'enlèvement du plant.	Age du plant (1).	Poids du plant desséché.	Carbone assimilé.	Azote assimilé.	Acide phosphorique assimilé.	Potasse assimilée.
		gr	gr	gr	gr	gr
8 juillet	22 jours.	4,21	1,24	0,19	0,06	0,21
30 juillet	44 jours.	52,68	17,15	2,13	0,67	2,17
Acquis en	22 jours.	48,47	15,91	1,94	0,61	1,96
10 septembre .	86 jours.	410,80	142,51	13,80	3,61	14,21
Acquis en	42 jours.	358,12	125,36	11,67	2,94	12,04
Acquis en	64 jours.	406,59	141,27	13,61	3,55	14,00

(1) Compté du jour où il a été repiqué.

Ainsi, chaque jour, et en moyenne, du 8 au 30 juillet, la plante a fixé :

	gr
Potasse..................	0,089
Acide phosphorique........	0,028
Azote....................	0,088
Carbone..................	0,769

Du 30 juillet au 10 septembre, la plante a fixé chaque jour, et en moyenne :

	gr
Potasse..................	0,292
Acide phosphorique........	0,071
Azote....................	0,278
Carbone..................	2,985

Pendant toute la durée de la végétation, chaque jour, en moyenne :

	gr
Potasse..................	0,219
Acide phosphorique........	0,555
Azote....................	0,213
Carbone..................	2,207

D'après les quantités de carbone fixées, on voit que chaque plant de tabac a décomposé par jour :

Du 8 au 30 juillet :

Acide carbonique...... $2^{gr},82 = 1^{lit},434$

Du 30 juillet au 10 septembre :

Acide carbonique...... $10^{gr},95 = 5^{lit},567$

Du 8 juillet au 10 septembre :

Acide carbonique...... $8^{gr},09 = 4^{lit},113$

Ce sont là les résultats de ce que je crois pouvoir appeler la *partie physiologique* de ce travail. Ils indiquent évidemment qu'à l'exception des principes assimilables fournis par l'atmosphère, tels que le carbone de l'acide carbonique et l'infime quantité d'azote contenue dans

l'ammoniaque et les composés nitrés apportés par les météores, c'est dans le fumier, c'est dans la terre que la plante a puisé les matériaux de son organisme. La potasse, l'acide phosphorique, l'azote ont été fixés chaque jour à peu près dans les mêmes rapports ; et comme on ne saurait attribuer aux sels de potasse, aux phosphates, une origine atmosphérique, il est bien naturel d'admettre que la plus grande partie de l'azote assimilé pendant cette culture rapide gisait dans le sol à côté des substances minérales.

En appliquant les résultats déduits de l'expérience physiologique à une plantation de 1 hectare, on comprend tout de suite combien la terre doit être fortement fumée pour fournir dans un intervalle de temps aussi court une aussi grande quantité de matériaux assimilables.

Le 10 septembre, les 5740 plants venus sur le champ d'expérience comprenant une surface de 18ares,45, s'ils eussent été semblables aux échantillons prélevés, auraient pesé secs

			Carbone.	Azote.	Acide phosphorique.	Alcali.	Autres substances minérales.
	kil		kil	kil	kil	kil	kil
	2358,00	contenant :	818,00	79,23	20,75	81,59	220,71
[L]e 8 juillet...........	24,51	»	7,11	1,07	0,33	1,23	3,32
[A]cquis en 64 jours....	2333,49	»	810,89	78,16	20,42	80,36	217,39
[E]n moyenne, par jour.	36,43	»	12,67	1,23	0,32	1,26	3,40

Par alcali, il faut entendre la potasse et la soude qui, dans les plants, constituaient soit des sels à acides organiques, soit des nitrates produisant par le fait de la combustion des carbonates alcalins. Les nitrates formés dans le sol par le phénomène de la nitrification se rencontrent dans tous les végétaux. J'ai été curieux de doser l'acide nitrique contenu dans la récolte de tabac. J'ai trouvé qu'un plant enlevé le 10 septembre en renfermait plus de 2 pour 100.

Comme, en comptant seulement à partir du 15 juin, époque du repiquage, la culture n'a pas duré plus de quatre-

vingt-six jours, il y a eu d'assimilé par les plantes, en moyenne et toutes les vingt-quatre heures :

	kil
Potasse	0,95
Acide phosphorique	0,24
Azote	0,92
Carbone	9,51

En rapportant à l'hectare contenant 31 111 plants qui, le 10 septembre, devaient peser secs 12780 kilogrammes, on aurait, pour les éléments fixés dans la végétation :

	kil
Potasse	442
Acide phosphorique	112
Azote	429
Carbone	4434

Ce carbone représente 8266 mètres cubes de gaz acide carbonique, et puisque depuis la mise des plants en terre il s'écoule à peu près trois mois, il interviendrait chaque jour, en moyenne, environ 92 mètres cubes de gaz acide.

J'admets dans cette discussion que la totalité du carbone assimilé par les plantes a le gaz acide carbonique pour origine, parce que je ne connais pas une observation assez nette et assez complète pour établir que les matières organiques carbonées renfermées dans le sol, les acides bruns, par exemple, leur fournissent directement du carbone. Je crois que le carbone de ces matières doit d'abord être brûlé, constituer du gaz acide carbonique, avant d'entrer dans l'organisme végétal. Les expériences de Théodore de Saussure, de M. Soubeiran, de M. Malaguti, montrent bien sans aucun doute que l'extrait de terreau, l'humus, les acides bruns rendus solubles à la faveur d'un alcali, sont absorbés, mais elles ne prouvent pas autre chose que le fait de l'absorption des ulmates dissous, puisqu'elles ne disent pas ce que deviennent les ulmates après l'absorption. J'ai d'ailleurs démontré qu'un végétal acquiert un accroissement

normal quand il ne reçoit autre chose que des phosphates, des sels alcalins, du nitrate de potasse fonctionnant comme un engrais azoté, de l'eau pure et de l'acide carbonique, le seul de ces agents capable de lui fournir, dans ces conditions, le carbone nécessaire à son organisation.

La quantité considérable de gaz acide carbonique que décomposent chaque jour les plants cultivés sur 1 hectare est sans doute fournie en partie par les engrais. Il a été prouvé, en effet, que l'atmosphère confinée d'une terre bien fumée contient jusqu'à 10 pour 100 en volume de ce gaz, alors que l'air extérieur, qui, à la vérité, se renouvelle incessamment, n'en renferme pas au delà de 4 pour 10000 (1). Cette production de gaz acide carbonique dans les interstices d'un sol ameubli par la charrue est la conséquence de la combustion lente que subissent, sans interruption aucune, les matières organiques, les acides bruns, et c'est là évidemment l'utilité incontestable des principes carburés du terreau et fumier.

La décomposition de l'acide carbonique, opérée par les plantes, a lieu par l'action que la lumière solaire exerce sur leurs parties vertes. On conçoit dès lors que, pour enlever en un seul jour le carbone à 92 mètres cubes de ce gaz, les feuilles doivent présenter une surface extrêmement étendue.

Détermination de la surface des feuilles des plants de tabac.

On a mesuré la surface des feuilles le 10 septembre, au moment où on allait les cueillir pour les porter au séchoir;

En moyenne, chacun des plants avait 11 feuilles commerciales.

Les onze feuilles détachées de l'un des plants désignés le

---

(1) Boussingault et Lewy, *Sur la constitution de l'air confiné dans la terre végétale.*

8 juillet ont été classées, d'après leurs dimensions, en quatre catégories.

Une feuille de chaque catégorie a été étendue sur du papier; on en a tracé le périmètre, puis on a découpé le papier de manière que sa surface représentât exactement celle de la feuille. On avait constaté préalablement ce que pesait 1 mètre carré du papier employé. On connaissait donc la surface de la feuille par le poids qui la représentait.

	Feuilles.	Surfaces des feuilles de tabac.
		cq
1re catégorie	2	4315,4
2e catégorie	4	6384,6
3e catégorie	3	4589,7
4e catégorie	2	2529,6
	11	17819,3

Doublant ce nombre, on a 3^{mq},5638 pour la surface verte que les feuilles d'un plant offraient à l'atmosphère à la fin de la culture.

Les onze feuilles pesaient, quand on les a enlevées, 1652 grammes, soit 464 grammes par mètre carré.

Le champ de 18^{ares},45 portait 5740 plants sur lesquels on a récolté 63140 feuilles.

Sur 18^{ares},45, le 10 septembre, la surface des feuilles était de 20434 mètres carrés.

Une culture de tabac faite sur 1 hectare, dans les mêmes conditions, aurait eu par conséquent une surface de feuilles (les deux faces) de 110753 mètres carrés, soit 11 hectares: onze fois la superficie du terrain cultivé.

En adoptant que la surface moyenne des feuilles de tabac sur 1 hectare, soit 1288 mètres carrés, chaque mètre carré décomposerait par jour 71 litres de gaz acide carbonique.

Les feuilles ne concourent pas seulement à l'assimilation du carbone. En transpirant, elles déversent continuellement

dans l'atmosphère l'eau que les racines introduisent dans la plante. L'évaporation est d'autant plus prononcée que la surface par laquelle elle a lieu est plus développée, et l'on se fait aisément une idée de ce qu'elle peut être quand elle s'effectue par 11 hectares de feuilles. On comprend tout de suite comment la culture a pu prendre, par l'action combinée de l'évaporation et de l'absorption, autant de potasse, de phosphate, en un mot, autant de substances minérales que l'analyse en a signalé, et qui toutes ont dû pénétrer du sol dans la plante par voie de dissolution.

La constitution des plants de tabac à l'époque de la cueillette indique avec quelle abondance le sol doit être pourvu d'engrais. J'ai pensé qu'il y aurait un certain intérêt à connaître la composition du fumier qu'on avait employé, afin d'être fixé sur ce qu'il faudrait en donner à la terre pour qu'elle pût satisfaire aux exigences de la culture.

Le fumier sortait de la fosse que j'ai établie dans une ferme située près de Merckwiller. Il contenait :

	A l'état normal.		Supposé sec.	
	gr		gr	
Matières organiques	20,522	azote 0,50	80,202	azote 1,955
Ammoniaque	0,073		0,285	
Acide phosphorique	0,718		2,806	
Acide sulfurique	0,084		0,328	
Chlore	0,193		0,754	
Potasse et soude	0,409		1,598	
Chaux	0,501		1,958	
Magnésie	0,368		1,434	
Silice assimilable (soluble)	0,295		1,153	
Oxyde de fer, alumine, manganèse	0,211		0,825	
Sable, argile	2,214		8,682	
Eau et acide carbonique	74,412		0,657	
	100,000		100,000	

On trouve, d'après cette composition, que, pour représenter l'azote, l'acide phosphorique et l'alcali assimilés par la récolte qui était sur pied le 10 septembre, sur 18^{ares},45

il aurait fallu 19650 kilogrammes de fumier normal, soit 5029 kilogrammes de fumier supposé sec.

Matière végétale sèche.	Azote assimilé.	Acide phosphorique assimilé.	Alcali assimilé.
kil 2358 contenant :	kil 79,23	kil 20,75	kil 81,59
Fumier sec.			
5029 contenant :	99,57	141,11	80,37

Pour représenter l'azote, l'acide phosphorique, la potasse assimilés par la récolte faite sur 1 hectare, il aurait donc fallu au moins 106 244 kilogrammes de fumier normal, soit 27 188 kilogrammes de fumier sec, contenant :

Azote.	Acide phosphorique.	Potasse.
531,22	762,83	434,54

Ce serait là un minimum, car, ainsi que je l'ai établi dans un travail antérieur, dans une culture intense, lorsque la fumure est en quelque sorte exagérée, les plantes ne prennent jamais qu'une fraction de l'engrais incorporé. Il en est tout autrement quand le fumier est employé avec parcimonie, et à plus forte raison quand le sol n'en reçoit pas du tout; alors l'azote des récoltes surpasse celui de l'amendement. C'est que, dans ces circonstances, l'azote assimilable qu'apportent l'ammoniaque de l'air, l'ammoniaque et les nitrates des pluies, l'azote assimilable appartenant à la constitution de la terre végétale comme lui appartiennent les phosphates et les autres sels minéraux, manifeste toujours son intervention.

Feuilles de tabac récoltées sur les 18^{ares},45, *et livrées à l'Administration.*

On a vu que la culture portait 5740 pieds de tabac taxés à 11 feuilles.

Les feuilles enfilées par paquet sont restées suspendues sous un hangar à l'air libre d'abord, et conservées ensuite jusqu'au 13 février 1858.

Livrées à la régie, elles ont pesé :

	kil		fr	
Feuilles de 2e classe..................	200	à	0,80	le kilog.
Feuilles de 3e classe..................	231	à	0,70	»
Tabac non marchand..................	43	à	0,60	»
»	70	à	0,42	»
	544			

pour lesquels j'ai reçu 376f,70.

Le tabac jugé impropre à la fabrication a pesé...........................	90
Poids du tabac récolté...	634

La récolte en tabac de deuxième et de troisième classe a été de 1241 kilogrammes pour 1 hectare.

Onze feuilles soumises à la dessiccation lente du hangar et du séchoir ont donné environ 104gr,33 de tabac. Si les 5740 plants eussent fourni chacun cette quantité, on en aurait obtenu 599 kilogrammes. Ce nombre ne s'éloigne pas considérablement de 634 kilogrammes, et si ces feuilles ont dû perdre moins d'eau que celles que l'on avait desséchées à l'étuve, il faut considérer que, en séchant sous le hangar, le tabac n'a pas seulement perdu de l'eau, mais aussi du carbone. Dans une feuille détachée de sa tige, la vitalité ne cesse pas immédiatement. Tant qu'elle retient assez d'humidité et qu'elle reste exposée à l'obscurité ou à la lumière diffuse, elle émet du gaz acide carbonique parce qu'une partie de son carbone est brûlée par l'oxygène de l'air. Pour qu'une feuille ne fonctionne plus, pour qu'elle ne perde pas de carbone pendant toute la durée de la dessiccation, en un mot, pour qu'elle ne respire plus, il faut que, aussitôt enlevée de la plante, elle su-

bisse une température de 80 à 100 degrés. Dans une série d'expériences, faites il y a déjà plusieurs années, j'ai reconnu qu'en plongeant une feuille dans l'eau bouillante, on lui ôte la faculté de décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière solaire, et celle d'émettre du gaz acide carbonique pendant sa dessiccation.

La pièce de terre de la contenance de 18^{ares},45, où cette première récolte avait été faite, a continué à porter du tabac. On a voulu voir si, comme on l'affirme, la culture non interrompue était impossible. Chaque année on a fumé fortement. Le produit inscrit au tableau comprendra seulement le tabac accepté et payé par la régie. On n'y a pas fait figurer les rebuts.

Années.	Tabac récolté sur 18^{ares},45.	Valeur.	Tabac par hectare.	Valeur.	Prix moyen annuel du kilogramme de tabac.
	kil	fr	kil	fr	fr
1858.....	544	376,70	2948	2034,12	0,69
1859.....	487	317,55	2640	1716,00	0,65
1860.....	326	235,10	1767	1272,23	0,72
1861.....	487	289,25	2640	1584,00	0,60
1862.....	482	346,35	2612	1880,α4	0,72
1863.....	472	262,15	2558	1406,90	0,55
Moyennes.........			2529	1648,98	0,655

A part la récolte de 1858, évidemment exceptionnelle, on reconnaît que si les rendements se sont maintenus malgré la continuité de la culture, la qualité paraît avoir diminué, mais il serait prématuré d'attribuer cette diminution à l'effet d'une plantation continue; les circonstances atmosphériques ont certainement exercé une influence marquée. Ainsi, en 1860, la grêle a fortement détérioré la récolte; il en a été de même en 1863. Les grêlons en perçant les feuilles abaissent singulièrement leur valeur.

Il restait à évaluer les principes fertilisants enlevés à

la terre et contenus dans les feuilles de tabac exportées du domaine.

Dosage de l'azote dans les feuilles de tabac récoltées le 10 septembre.

1 gramme de matière sèche : acide sulfurique normal équivalant à azote.. $0^{gr},0875$

Titre de l'acide : avant.....	$67^{cc},3$	
» après.....	$32,0$	
Différence...	$35,3$	équivalant à azote. $0^{gr},0459$

Dosage des cendres et de la potasse.

Inciméré $8^{gr},663$ de feuilles sèches.

Les cendres ont été traitées par 50 centimètres cubes d'eau.

10 centimètres cubes de la dissolution ont reçu une pipette d'acide sulfurique équivalant à $0^{gr},1963$ de potasse. On a fait bouillir pour expulser l'acide carbonique.

Titre de l'acide : avant...	$32^{cc},15$	
» après...	$24,05$	
Différence.	$8,05$	équivalant à potasse $0^{gr},0494$

Dans les 50 centimètres cubes de dissolution, potasse.. $0^{gr},2470$
Dans 100 grammes de feuilles sèches, potasse....... $2^{gr},851$

Dosage de l'acide phosphorique.

Inciméré $8^{gr},663$ de feuilles sèches.

Des cendres, traitées par l'acide chlorhydrique, on a retiré :

Phosphate de chaux basique $0^{gr},142$ = ac. phosphoriq. $0^{gr},0650$
Pour 100 grammes de feuilles sèches, acide......... $0^{gr},7503$

Il y aurait eu ainsi dans les 634 kilogrammes de tabac en feuilles sèches livrés à l'Administration des contributions indirectes, récoltés sur $18^{ares},45$:

	Azote.	Acide phosphorique.	Potasse.
	kil 29,10	kil 4,75	kil 18,07
Le 10 septembre, dans la récolte sur pied, il y aurait eu, d'après l'analyse..........	79,23	20,75	81,59
Resté sur le domaine........	50,13	16,00	63,52

Sur 1 hectare, le poids du tabac se serait élevé à 3436 kilogrammes contenant :

	Azote.	Acide phosphorique.	Potasse.
	kil 158	kil 26	kil 98
Le 10 septembre, dans la récolte sur pied, il y aurait eu, d'après l'analyse.........	442	112	429
Resterait sur le domaine....	284	86	331 (1)

Les principes fertilisants enlevés réellement au sol par le tabac exporté du domaine ne sont, naturellement, qu'une fraction de ceux que la culture renferme quand elle est sur pied. C'est donc moins une consommation qu'une avance considérable d'engrais qu'exige la plantation. Ce qui reste est acquis à la terre, du moins dans une exploitation bien

(1) Dans un travail exécuté récemment en Amérique, M. Jackson trouve par l'analyse qu'une récolte de 3000 kilogrammes de tabac faite dans le Massachusetts enlève à 1 hectare de terre $567^{kil},69$ de matières minérales, dont :

Potasse....................	116	kilogrammes.
Soude......................	34	»
Acide phosphorique........	43	»

tenue, où il n'y a pas déperdition des résidus des récoltes. En brûlant les tiges garnies de petites feuilles, ou mieux encore, en les jetant au fumier, en les enfouissant, on restitue tout de suite au sol l'azote, l'acide phosphorique, l'alcali que les feuilles exportées n'ont pas enlevés.

Si les agents de fertilité nécessaires, indispensables même à une plantation de 1 hectare, se rencontrent dans 1062 quintaux de fumier de ferme, ceux que prélèvent les 3436 kilogrammes de feuilles de tabac exportés se trouveraient dans 316 quintaux de fumier à l'état normal, puisqu'ils contiendraient :

Azote...............	158	kilogrammes.
Acide phosphorique...	227	»
Potasse.............	130	»

Quand un engrais aussi riche en ammoniaque que l'est la gadoue, intervient dans la culture, la dose de fumier de ferme peut être diminuée, puisqu'alors son apport consiste principalement en potasse et en phosphate. Pour 1 hectare cultivé en tabac, il suffirait de 240 quintaux de fumier pour restituer l'alcali et l'acide phosphorique enlevés par les feuilles.

Un engrais renfermant de fortes proportions de principes fertilisants immédiatement assimilables est absolument nécessaire pour rendre le succès d'une culture tellement rapide, qu'il ne s'écoule pas même cent jours entre le commencement et la fin de la végétation. Aussi, en Europe, trouve-t-on généralement les plantations de tabac établies là où il est facile de se procurer des déjections de l'homme, et c'est à l'emploi de cet engrais dont l'action est aussi prompte qu'énergique qu'il faut attribuer la beauté des récoltes de la Flandre, de l'Alsace et du Palatinat. Quand une semblable culture prend une large extension dans la proximité d'une grande cité, les immondices ne sont plus une cause d'embarras et d'insalubrité, mais bien une source fé-

conde de richesse et de prospérité agricoles. Si l'Administration supérieure, n'y voyant pas d'obstacles, autorisait des plantations de tabac dans le voisinage du lac fétide de Bondy où sont rassemblées toutes les vidanges de la capitale, ce cloaque infect, si incommode pour les populations environnantes, disparaîtrait bientôt, et il arriverait très-probablement que, bientôt aussi, ce serait l'engrais qui manquerait aux planteurs.

Développement des nouvelles feuilles, après la cueillette du tabac.

Le 10 septembre, on avait procédé à l'enlèvement des feuilles. J'ai dit que la récolte faite sur 18ares,45 a donné 634 kilogrammes de tabac sorti du séchoir. Aux termes du règlement, après la cueillette les pieds devaient être arrachés. J'ai cru néanmoins devoir en laisser debout un certain nombre, afin de juger de l'accroissement que prendraient les petites feuilles restées sur les tiges. Les plants avaient une grande vigueur et le temps continuait à être des plus favorables à la végétation.

Une fois les grandes feuilles cueillies, les jeunes feuilles poussèrent avec une telle rapidité, que le 13 octobre on put en détacher 25 de chaque plant; elles pesaient, vertes .... 413 grammes.

Le 31 octobre, on fit encore une nouvelle cueillette de 40 feuilles de toutes dimensions et qui pesèrent, vertes....... 379 »

Ainsi, en cinquante jours d'une végétation que l'on pourrait appeler posthume, puisqu'elle a eu lieu après la récolte officielle, alors que les plants étaient condamnés par l'Administration, on a obtenu de chaque pied, en feuilles vertes....... 792 »

Ces feuilles contenaient 12 pour 100 de matières sèches,

et comme ma culture de 18ares,45 portait 5740 plants, j'aurais eu en *récolte dérobée* 545 kilogrammes de tabac sec, quantité à peu près égale à celle qu'avait donnée la récolte du 11 septembre.

Ce développement remarquable des feuilles a-t-il été l'effet de circonstances météorologiques exceptionnelles? Cela est possible. Je ferai remarquer, cependant, que les automnes comparables à celui de 1857 ne sont pas très-rares en Alsace. Mais en eût-il été ainsi, que je ne verrais aucune raison pour que le cultivateur ne profitât pas des chances favorables quand elles se présentent, lui qui subit si souvent sans se plaindre les conséquences des mauvaises saisons.

Mes recherches permettent uniquement d'évaluer la quantité de tabac développé après la récolte, par l'accroissement des jeunes feuilles que l'on avait laissées. Je n'ai aucune donnée sur la qualité du produit qui naturellement n'avait atteint qu'une maturité incomplète. Ce que je puis seulement affirmer, c'est que ce tabac venu en dépit des règlements a une certaine valeur et qu'il n'est pas perdu pour tout le monde. Ainsi, la régie prescrit bien d'arracher les plants immédiatement après la récolte, mais la destruction, l'enfouissement des pieds abattus, a lieu à la convenance du cultivateur. Or, quand les plants restent couchés sur le terrain pendant plusieurs semaines, on voit assez souvent se développer une végétation semblable par sa vigueur à celle que j'ai observée dans le mois d'octobre; puis il arrive qu'un matin on n'aperçoit plus que des tiges dépouillées : c'est que, pendant la nuit, des maraudeurs ont enlevé toutes les feuilles au préjudice du propriétaire du champ qui perd au moins ainsi un engrais d'une certaine valeur.

En exposant avec quelque détail les faits contenus dans ce Mémoire, j'ai eu particulièrement en vue de rechercher s'il ne conviendrait pas d'autoriser les cultivateurs à faire

quelquefois deux récoltes de tabac au lieu d'une, ou, pour parler plus exactement, de faire une récolte et, casuellement, un regain, comme cela a lieu dans les pays où la culture est libre; en d'autres termes, je demande s'il ne conviendrait pas de leur permettre de tirer tout le parti possible de leurs peines, de leurs avances, de leur engrais. C'est une question qui a bien son importance, et je suis persuadé qu'il suffit de l'avoir posée pour que l'Administration la fasse étudier afin de chercher une solution qui satisfasse à la fois aux intérêts très-légitimes du fisc, et aux intérêts non moins légitimes des planteurs.

L'importance du tabac, comme plante industrielle de l'Alsace, me détermine à donner un aperçu de sa culture. Je ne saurais mieux faire que de présenter un Rapport qu'un des agriculteurs les plus autorisés du Bas-Rhin, M. Eugène Oppermann, a bien voulu rédiger à ma prière.

RAPPORT SUR LA CULTURE DU TABAC DANS LE DÉPARTEMENT DU BAS-RHIN;

Par M. E. OPPERMANN.

Historique. — On sait, d'après Schœpflin, que l'introduction de cette plante en Alsace est due à un négociant nommé Robert Kœnigsmann, qui rapporta la graine d'Angleterre, et en fit les premiers essais près de Strasbourg en 1620. Ce n'est qu'après la paix qui termina la guerre de trente ans, que la culture du tabac se répandit et réussit surtout dans la partie méridionale du département : Benfeld, Matzenheim, etc.; les produits de ce dernier endroit eurent de la réputation au dehors, et donnèrent leur nom aux tabacs d'Alsace. Aux environs de Bischwiller également, la culture et la fabrication se firent remarquer pendant quelque temps. Vers le milieu du XVIII[e] siècle, la récolte moyenne du département s'élevait

à environ 27000 quintaux métriques (1). Pendant la guerre d'Amérique les tabacs d'Alsace furent plus recherchés encore, et la production amenée au delà de 50000 quintaux.

En 1787 on comptait à Strasbourg 37 fabriques de tabac en poudre et 16 de tabac à fumer, qui exportaient annuellement pour plus de 2 millions de francs en Allemagne, en Italie, en Suisse, et même en Hollande. Les guerres de la Révolution et de l'Empire, loin de ralentir la culture, en provoquèrent au contraire une extension exagérée et fâcheuse en ce sens que cette spéculation, basée sur les tarifs extraordinaires pesant sur l'importation, manqua et causa de grandes pertes aux planteurs. En 1811, à l'époque de l'établissement du monopole, la régie eut à débarrasser les cultivateurs de plus de 100000 quintaux métriques de tabacs qui n'avaient pu être vendus. La culture, de 4000 hectares environ, réduite alors à 1700, et bornée ainsi à la quantité autorisée selon les besoins des manufactures de l'État, ne reprit successivement qu'à partir de 1816, où fut accordée la permission de planter pour l'exportation. Après 1837 les effets de cette loi devinrent plus sensibles, et les soins donnés par l'Administration à l'amélioration des produits commencèrent à porter leurs fruits (2).

Les tableaux annexés à ce Rapport établiront l'importance de la culture dans ces dernières années.

Espèce. — L'espèce de tabac qu'on rencontre le plus fréquemment en Alsace est de celle connue sous le nom de tabac d'Amersfort (Hollande); il a tous les caractères des grandes sortes de Virginie, mais, de même qu'il arrive avec la plupart des plantes exotiques, les qualités originaires

(1) HERRMANN, *Notices sur Strasbourg.*

(2) RICH. HÜRSTEL, *De la Culture du Tabac* (1860), traduit et annoté d'après un Mémoire publié à Heidelberg.

ont dégénéré. D'autres variétés sont encore continuées dans quelques localités, entre autres une espèce de Manille, malgré qu'elle soit considérée comme moins favorable par l'Administration; enfin on commence à adopter, sur la recommandation de celle-ci, le tabac dit du Palatinat, appelé aussi Gundi, à feuillage plus petit, plus effilé, dont les bords se replient un peu sur eux-mêmes, et qui se distingue par sa souplesse, sa finesse et sa résistance à travers toutes les manipulations de magasin, mais qui exige des soins plus attentifs dans la première dessiccation.

Le tabac demandé au département est uniquement destiné à la fabrication des tabacs à fumer : cigares, rôles et scaferlati. Celui pour l'exportation est ordinairement acheté pour le même but. Une des qualités principales des tabacs d'Alsace, c'est de n'avoir aucun goût spécial, et, par cette raison, de se prêter supérieurement à tous les mélanges.

Nature des terres. — Les feuilles, épaisses, corsées, sont propres à la fabrication des tabacs en poudre, tandis que celles plus légères et plus souples se prêtent mieux à faire des tabacs à fumer. L'expérience paraît avoir prouvé que la première espèce est plus fréquemment le produit des terres fortes, et la seconde celui des terres légères, en supposant, bien entendu, des conditions semblables de fertilité. Sous ce rapport donc, la part faite au département du Bas-Rhin est parfaitement choisie, et parmi les terrains destinés à cette culture, qui d'ailleurs s'y prêtent positivement le mieux, il y en a peu qui puissent être qualifiés de lourds, ils sont en majeure partie meubles et de culture facile; ainsi on trouve en grande quantité du loess, sol profond, formé par un diluvium alpin composé d'argile, de sable et de parties calcaires, dans des proportions diverses mélangées intimement, ou des terres limoneuses plus ou moins consistantes, provenant d'alluvions moins anciennes, bien que de composition analogue; enfin des sables quartzeux, et plus rarement des sols tourbeux. Dans les terres d'alluvions

modernes et dans les sables la nature du sous-sol joue un grand rôle; les unes reposent sur du gravier, et leur valeur est naturellement en raison de l'épaisseur de la couche supérieure, les autres recouvrent souvent un sol glaiseux imperméable, en sorte que, trop profonds, les sables ont à lutter contre les sécheresses prolongées; dans le cas contraire, ils peuvent être exposés à trop d'humidité : ce dernier inconvénient est toujours et partout à éviter pour le tabac. En général, on choisit très-bien en Alsace les terres pour cette culture. Les différentes variétés de loess occupent à peu près le tiers de la surface totale du département et la partie la plus populeuse; elles comprennent tout le district qui s'étend depuis le pied des Vosges, et parallèlement avec cette chaîne jusqu'au bassin du Rhin, pour la moitié située au nord de Strasbourg, et jusqu'à la rive gauche de l'Ill; pour l'autre moitié celle au sud de cette ville (1). Cette surface est coupée en plusieurs grandes sections par quelques cours d'eau descendant des montagnes, et flanquée près de ceux-là de différentes étendues de sables.

Les autres alluvions dont il a été parlé, c'est-à-dire celles plus récentes, ne se trouvent que dans les diverses vallées parmi lesquelles celle du Rhin est la plus étendue.

En résumé, c'est sur les terres limoneuses de cette dernière catégorie et d'excellente qualité, puis surtout dans le loess, que sont les principales cultures de tabac; il y en a aussi, mais beaucoup moins, dans les sables, et quelques-unes dans des terrains tourbeux.

Préparation du sol. — On donne généralement les plus grands soins à la préparation des terres destinées à porter du tabac : un labour en automne, quand le champ a porté des navets en récolte dérobée; ou deux labours, dont le

(1) C'est dans cette contrée que se trouve encore aujourd'hui la culture des meilleurs tabacs d'Alsace, tant par suite de l'excellence du sol que de l'ancienne habitude qu'on y a de traiter cette plante.

premier superficiel, aussitôt après la moisson, et le second, plus profond, avant les gelées; ensuite au printemps encore trois labours, y compris celui pour la plantation. Les labours de *printemps* sont le plus ordinairement suivis immédiatement de hersages et du passage du rouleau; cette dernière opération a pour but d'écraser les mottes, d'égaliser le terrain et d'empêcher que la surface ne soit desséchée ou durcie trop rapidement. De tous les labours, celui fait avant l'hiver est le plus profond, les autres ne dépassent pas, dans la plupart des cas, 15 à 20 centimètres.

Engrais. — Le fumier est autant que possible conduit sur place dès l'automne, après le dernier labour ou dans le courant de l'hiver; les labours subséquents l'enfouissent et le ramènent alternativement, en le mélangeant ainsi avec la terre. C'est par cette raison qu'on préfère du fumier consommé. On emploie en majeure partie les fumiers provenant des écuries, des étables et des toits à porcs, en un mot les fumiers de ferme; les autres engrais, mis comme suppléments, ne sont pas à la portée de tous les cultivateurs. On ajoute à la fumure ordinaire les urines recueillies dans les purinières, et ce n'est guère que dans les environs de Strasbourg à plusieurs lieues à la ronde, qu'est pratiqué l'emploi direct des matières fécales de l'homme. Dans cette zone, les proportions de la fumure par hectare sont à peu près de 350 à 400 quintaux de fumier d'étable, plus environ 30 mètres cubes d'urines ou de matières fécales, ou 70 mètres cubes de celles-ci, quand il arrive qu'on s'en serve comme engrais à peu près unique. La fumure est bien moins forte dans les autres districts, elle laisse même à désirer parfois, et indique que s'il y a nécessité de pousser à la culture des plantes dites industrielles, il y a aussi, dans beaucoup de cas, insuffisance de moyens pour faire les avances qu'exigent ces sortes de cultures.

Les engrais liquides sont portés sur les terres à la fin de l'hiver ou au printemps, toujours après l'enfouissement

du fumier; ils sont répandus par arrosage au moyen de la pelle en bois.

L'Administration des contributions indirectes n'apprécie pas les tabacs fortement fumés avec les déjections de l'homme; on attribue à cet amendement le développement d'une certaine âcreté dans le goût du tabac; ce qu'il y a de certain, c'est que les plants d'une pousse trop vigoureuse ont des feuilles d'un tissu corsé, à côtes épaisses, dont la maturité est plus tardive et la dessiccation plus difficile; les feuilles ont souvent une couleur terne, et leur qualité est inférieure, surtout pour les tabacs à fumer. Les engrais très-ammoniacaux paraissent avoir cet inconvénient. Toutefois, les matières fécales qui sont fortement ammoniacales donnent d'excellents résultats, quand on les emploie en quantités limitées, pourvu que le traitement de la récolte soit exécuté avec les soins convenables, ce qui est toujours la première de toutes les conditions.

La proportion d'engrais citée précédemment procure dans le canton de Schiltigheim et dans une partie de celui de Geispolsheim le rendement le plus fort en poids, mais qui n'est certainement pas le plus remarquable sous le rapport de la qualité.

C'est sur un terrain qui porte trop souvent du tabac, que l'insuffisance d'engrais est le plus manifeste. Il en est autrement dans les terres qui reçoivent pour la première fois ce genre de culture; elles exigent évidemment moins de fumier. Les végétaux enfouis en vert produisent, assure-t-on, d'excellents effets; en Allemagne, ce mode de fumer est plus en usage qu'en Alsace; toutefois, les champs de luzerne retournés ont souvent une végétation surabondante.

Le guano est peu appliqué sur le tabac (1); d'ailleurs,

(1) Le guano, par exemple, à raison de 200 à 250 kilogrammes par hectare, comme supplément à environ 200 à 250 quintaux métriques de fumier, a parfaitement réussi pour le chanvre et le colza; il commence à être assez

l'Administration n'en recommande pas l'emploi. Il serait sans doute fort intéressant de pouvoir constater l'effet du guano par des expériences comparatives et suivies à travers toutes les manipulations de magasin, puisque c'est dans ces dernières épreuves que les tabacs poussés par de certaines fumures sont accusés de ne pas résister aussi bien que d'autres aux épreuves.

Le fumier de mouton et le parcage sont de même fort peu appliqués à la culture du tabac en Alsace. Les résultats en ont toutefois été appréciés dans d'autres départements où ces engrais sont en usage; il paraît cependant que les feuilles deviennent si grasses, que leur dessiccation semble toujours incomplète, mais qu'elles se prêtent du reste très-bien à la fabrication des tabacs en poudre.

Comme dernière observation, il convient d'ajouter que le loess et plus encore les sables demandent des fumures plus fortes que les terres d'alluvions.

Place dans les assolements. — Dans les assolements, le tabac suit ordinairement une céréale, soit froment, soit orge, selon que le système biennal ou triennal est en usage, c'est-à-dire qu'il occupe la place de la jachère. Plus rarement on le met dans un champ de trèfle. La céréale qui précède le tabac est, comme on l'a déjà dit, quelquefois suivie d'une récolte dérobée de navets; il arrive aussi que le tabac est cultivé après une plante sarclée, dans quelques parties du département où l'intelligence de l'agriculture a fait comprendre la nécessité de modifier le système triennal, mais où l'on n'a pu se décider toutefois à l'abandonner; on revient alors, de deux rotations l'une, à deux plantes sarclées ou deux nettoiements successifs, tandis que dans l'assolement triennal simple on voit le tabac, les féveroles, le chanvre, le maïs, les pommes de terre, le trèfle, etc., chacune de ces plantes à son tour être suivie

---

fréquemment employé. Les germes d'orge sont recherchés pour le chanvre, les déchets de laine et les marcs de colle pour le colza; les matières fécales servent indistinctement à ces deux cultures.

régulièrement de froment, puis d'orge. Dans l'assolement biennal, c'est alternativement du tabac, du colza, du chanvre, des betteraves, du trèfle, etc., placés entre deux récoltes de froment. Enfin, dans l'assolement biennal libre des environs de Strasbourg, il y a aussi presque toujours la moitié en froment et l'autre moitié en cultures sarclées, avec cette différence qu'on ne sème le trèfle que dans l'orge, et que, cette fois aussi, l'orge est placée après le froment (à peu près tous les neuf ans). On voit encore le tabac être suivi de chanvre, sans nouvelle fumure, puis seulement de froment, là où par une forte quantité d'engrais et une grande fertilité du sol on aurait à craindre la verse de la céréale.

Malgré la variété de plantes cultivées en Alsace à la place de la jachère et qui permettrait un alternat par lequel la même culture industrielle ne reviendrait pas trop souvent sur le même champ, il se fait bien souvent que le tabac reparaisse tous les deux et trois ans à la même place, au lieu de ne revenir que tous les six ou neuf ans; c'est parce qu'il y a une foule de petits cultivateurs qui n'ont pas assez de terres en exploitation pour permettre cette distribution des cultures et qui cependant tiennent énormément à avoir tous les ans une bonne pièce en tabac comme récolte, leur procurant l'argent le plus nécessaire. Toutes les observations sont d'accord pour accuser ce retour trop fréquent de produits mauvais en qualité, d'autant qu'il y a souvent insuffisance d'engrais en même temps (1).

---

(1) Cependant cette opinion ne saurait être appliquée d'une manière absolue à tous les terrains; car il y a en Allemagne et en Hollande des contrées où le tabac est cultivé avec succès deux années de suite sur le même champ. Même en Alsace, pareil cas peut être cité exceptionnellement pour quelques cultures à l'exportation.

L'assolement triennal modifié est en usage dans toute la partie méridionale du département, depuis Strasbourg jusqu'à Schelestadt. Le système triennal pur est presque généralement suivi tout le long des montagnes, depuis Schelestadt jusqu'à Wissembourg. Ainsi, dans la partie septentrionale, c'est la rotation biennale qui domine.

Couches de semis. — Un des points les plus importants dans la culture du tabac, dans notre climat, étant de pouvoir transplanter le plus tôt possible, il est nécessaire de donner de grands soins à la venue des plants, et c'est ce qu'on fait. Il n'y a pas beaucoup de couches murées établies à demeure, la plupart sont simplement arrangées à niveau du sol et entourées de planches fixées par des piquets. Une exposition chaude et abritée contre les vents les plus froids est essentielle, mais, du reste, il ne convient pas d'employer les procédés de jardinage, tels que cloches ou couches à châssis vitrés, pour obtenir des plants hâtifs, car on tient à avoir des replants vigoureux élevés en plein air et, par cela même, plus rustiques. Le fond de la couche est fait d'un lit de fumier de cheval d'environ 10 à 15 centimètres d'épaisseur ; puis, au-dessus de celui-ci, on répand environ 15 à 16 centimètres de terreau fin préparé d'avance (dès le mois de décembre ou janvier), par des mélanges d'ancien fumier décomposé, de bonne terre de jardin criblée et de balles pourries, plus une certaine quantité de sable; enfin ce terreau doit être meuble et aussi fertile que possible. A cet effet, on ajoute encore quelquefois des germes d'orge. Un préservatif presque généralement employé contre l'invasion toujours à redouter des vers et des taupes consiste à disposer, sous la couche inférieure de fumier, un lit de débris de chanvre. On évite aussi que le dessus du terreau ne devienne ni trop meuble et trop poreux ni trop terreux : dans le premier cas, les petits radicules ne sont pas soutenus ; dans le second, les arrosements fréquents qu'il faut faire peuvent tasser la surface outre mesure ; on y remédie, soit par une adjonction de sable, soit par un léger binage au râteau. On compte une couche de 9 à 9 ½ mètres carrés, sur lesquels on répand à peu près douze cuillerées ordinaires de graine pour se procurer les plants nécessaires à 1 hectare, ou environ 30000 pieds de tabac. Le terreau disposé, et après qu'il s'est un peu tassé, on sème, le plus souvent vers la fin de mars. Les uns em-

ploient de la graine, après l'avoir fait germer artificiellement, d'autres par moitié de celle-ci et moitié de graine non germée; enfin on sème beaucoup de graine telle quelle, et ce procédé ne paraît pas être le plus mauvais. On recouvre la semence légèrement avec un peu de terreau criblé, ou bien tout simplement en y passant le râteau.

Pour y maintenir l'humidité, on laisse la couche couverte de paille ou de paillassons, jusqu'à ce que la graine ait levé; puis on suit la croissance avec une attention bien nécessaire, arrosant souvent mais sans excès, couvrant la couche pendant la nuit ou tant que le froid paraît trop vif, et lui donnant de l'air et de la lumière aussi souvent que la température le permet, en tenant en outre le semis purgé de mauvaises herbes. Si dans les binages les collets des plants se dégarnissent, on y répand un peu de terreau. Pour activer, si cela est nécessaire, la végétation, une dissolution de fiente de poules ou de pigeons est souvent employée avec succès.

Plantation. — Naturellement l'état des replants est une des premières conditions pour déterminer l'époque du repiquage; ils doivent avoir à peu près six feuilles et 10 centimètres de haut pour être employés; la température du printemps peut les avoir plus ou moins favorisés, et, par cette raison, la plantation être possible plus ou moins tôt; c'est le plus souvent entre le 20 mai et le 10 juin qu'elle a lieu; du reste, le dernier terme fixé par les règlements administratifs est le 25 juin.

Il est recommandé aux cultivateurs de planter dès le 15 mai, si cela est possible, jusqu'aux premiers jours de juin, selon les situations et les natures de terrains, afin de pouvoir récolter fin août ou commencement de septembre. Les semis sur couches doivent être détruits au 1er juillet.

L'opération du repiquage exige un certain savoir-faire qui n'est pas inutile au succès de la plantation, que l'on pratique comme il suit : après avoir fixé le cordeau (toujours dans le sens de la longueur des champs), on presse

légèrement du pied la place destinée au plant, puis, avec le plantoir, on fait un trou un peu incliné, dans lequel on entre la racine avec soin; enfin on pique à côté du premier un second trou vertical. De cette manière, en appuyant doucement contre le replant, on serre en terre les radicules sans étreindre le collet. C'est là le point délicat. Le cordeau porte des marques qui indiquent la distance entre les plants, ordinairement de 50 en 50 centimètres, et la distance entre les lignes est mesurée à 60 centimètres; quelquefois on plante aussi à 60 centimètres en tous sens. Le chiffre porté par le règlement est de 30000 plants par hectare, avec tolérance de $\frac{1}{5}$ en sus.

Il y a des cultivateurs qui mettent un certain nombre de plants de réserve ou intercalaires entre les lignes pour remplacer les manquants; d'autres trouvent cette précaution inutile. Toujours faut-il passer en revue, au moins à trois différentes reprises, toutes les lignes, et ne pas oublier de détruire les plants intercalaires aussitôt qu'ils ne semblent plus nécessaires; quand la quantité de manquants est trop considérable, on aime mieux labourer de nouveau et faire une nouvelle plantation.

Il est rare qu'on puisse se dispenser d'arroser lors du repiquage, parce qu'un temps sec est toujours considéré comme plus favorable à ce travail; d'ailleurs un peu d'eau (ou de lizée bien étendue) assure mieux la reprise. On peut encore arroser après le repiquage, au lieu de le faire en humectant légèrement chaque place qui doit recevoir le plant; c'est plus facile, et là où cela se pratique, on a remarqué peu de reprises manquées.

Aussitôt que la plante commence à se développer, on donne un sarclage complet, que l'on exécute indifféremment en soulevant la terre avec la houe, pour laisser ensuite la surface unie, ou en écartant la terre de chaque pied, pour la réunir en petites buttes, une entre quatre pieds; un peu plus tard, et avant que les feuilles soient trop grandes, on donne un buttage exactement et propre-

ment fait, puis il n'est bientôt plus possible d'entrer avec un instrument. La plante prenant un rapide accroissement, le bouton capital contenant le rudiment des fleurs ne tarde pas à paraître, et il s'agit de l'enlever par pincement.

Écimage. — C'est là l'écimage, opération qui doit être très-judicieusement exécutée, car il est facile de comprendre que de la hauteur à laquelle a lieu cet écimage, qui détermine la quantité de feuilles à laisser à chaque pied, dépend en partie le succès de la plantation; qu'en conséquence, quand on la pratique, il faut tenir compte de la fertilité du terrain. Il est vrai qu'il peut survenir dans le courant de la végétation telles circonstances et telle température qui peuvent aider ou contrarier toutes les prévisions à ce sujet; il peut arriver, par exemple, qu'en laissant trop peu de feuilles pour une puissante fertilité, la séve ne trouve pas assez de place, et occasionne, sous certaines influences, un état maladif, tout comme une quantité de feuilles disproportionnée avec les forces de production, en ne trouvant pas assez de nourriture, donnera une récolte faible en poids et en qualité. Le but de la fabrication est encore à prendre en considération, c'est-à-dire s'il s'agit d'obtenir des tabacs plus ou moins corsés.

En Alsace, on laisse le plus fréquemment de huit à onze feuilles, non compris les deux ou trois feuilles inférieures situées à une hauteur d'environ 8 à 10 centimètres du sol. L'écimage et le nettoiement des pieds sont terminés au 20 août, époque à laquelle commence le deuxième inventaire ou le comptage des feuilles par les employés de l'Administration (1).

Émondage. — Après l'enlèvement des têtes de tiges, l'apparition des rejetons (*Gitsen*) sortant à chaque aisselle des feuilles devient d'autant plus active et épuise d'autant plus la plante, aux dépens des feuilles, qu'on les laisse

(1) Le premier inventaire est celui qui a eu pour but de constater la superficie des terrains et le nombre des plants.

grandir davantage. Les cultivateurs soigneux ne négligent pas de les enlever au fur et à mesure qu'ils se montrent. Cette opération est continuée jusqu'à maturité de la plante.

Culture des porte-graines. — On n'écime pas et on laisse monter en fleurs un certain nombre de pieds ; on choisit les plus vigoureux (environ vingt-cinq à trente par hectare), réservés pour fournir de la graine. Quand ils sont montés : les dépouiller des rameaux, mais non des feuilles, pour ne laisser que la couronne, est le moyen le plus à recommander. On plante aussi les porte-graines dans une place spéciale réservée à cet effet.

Aussitôt que les graines mûrissent, on les recueille en les conservant dans les capsules. S'il survient des gelées avant ce moment, on enlève le pied entier avec les racines pour le suspendre à l'abri et laisser achever sa maturité.

Ennemis du tabac. — Le tabac a ses ennemis. Il convient de signaler les diverses causes de destruction dont il est menacé. Pour les jeunes plants, ce sont :

1° Les limaces et les pucerons. Pour s'en débarrasser, on place sur la couche de gros croûtons de pain humide ou de larges feuilles qui les attirent et leur servent d'abri, les premiers pendant la nuit, les autres pendant le soleil de midi ; on prend ainsi de grandes quantités de ces insectes.

2° La gelée. Quand toutes les précautions n'ont pu en garantir, lorsque les plans ont souffert du froid, il faut ne pas découvrir la couche pendant le soleil avant de l'avoir arrosée.

3° Des petits vers qui attaquent les pieds lors de leur transplantation, mais qui sont rarement assez nombreux pour occasionner des dégâts.

Pour les plants plus avancés, ce sont :

Les *chenilles* (1) qui apparaissent pendant tout le cours

(1) D'après l'ouvage cité, principalement celle de *Noctua gamma* et de *Noctua meticulosa.*

de la végétation et qu'on peut rechercher sur le revers des feuilles, lorsqu'on y remarque des trous.

La *rouille*, maladie qui attaque les feuilles à leur plus grand développement et plus particulièrement après de longues pluies froides.

La *pourriture* des pieds au niveau du sol, provenant aussi de trop d'humidité.

L'envahissement de l'*Orobancha ramosa* (fleur de chanvre), plante parasite qui s'attache aux racines du tabac. Cet envahissement devient surtout désastreux quand il a lieu avant la maturité, car, lorsque la récolte est prochaine, on s'y soustrait en cueillant aussitôt les feuilles. C'est toujours l'indice d'une mauvaise culture, d'un sarclage insuffisant.

Maturité et récolte. — L'approche de la maturité se reconnaît à une certaine nuance de la couleur des feuilles, qui du vert brillant a passé au vert mat entremêlé de nombreuses marbrures; enfin, quand les feuilles présentent quelques taches jaunes et que vers les pointes, comme sur les bords, elles se replient en rouleau, alors il est temps de procéder à la récolte. Cela a lieu ordinairement dans la première quinzaine de septembre. Mieux vaut que la maturité ait lieu en août, par la raison que plus tôt on peut cueillir, plus on a de chance d'obtenir une bonne dessiccation. On compte ainsi sur environ quatre-vingt-dix à cent jours de végétation pour le tabac en Alsace, sans comprendre le temps de la pousse des plants sur les couches. On procède généralement à une cueillette complète, c'est-à-dire que l'on enlève toutes les feuilles à la fois. Il faut néanmoins observer ici que les deux ou trois feuilles inférieures, dites *feuilles de terre*, sont cueillies environ vingt à trente jours plus tôt, pour être traitées et livrées séparément. C'est de bas en haut du plant que l'on fait la cueillette, en séparant tout de suite le produit en deux ou trois catégories, selon la grandeur. Les feuilles sont placées les unes sur les autres, moitié dans un sens et moitié dans l'autre; puis on en lie

une certaine quantité en bottes au moyen d'un lien de paille. Si le temps le permet, on laisse volontiers ces tas préparés se faner un peu pendant la journée, pour ne les lier que le soir. Cette opération faite avec soin n'abîme pas les feuilles, et ces bottes étant compactes risquent moins pendant le chargement et le déchargement. Les planteurs veillent à ce que la feuille soit enlevée proprement sans qu'aucune portion de la tige y reste adhérente. Aussitôt après la récolte, on procède à l'enfilage des feuilles sur ficelles au moyen d'une aiguille de 25 à 30 centimètres de long avec pointe à double tranchant. On voit dans ces moments une grande activité dans toutes les plantations ; chez les petits cultivateurs, toute la famille est occupée souvent jusque fort avant dans la nuit. La longueur des ficelles est préparée d'avance d'après les dimensions des séchoirs (environ 2 mètres de long), les feuilles y sont enfilées de manière qu'il y ait entre chacune une distance d'à peu près 3 centimètres. Les bottes rentrées des champs et qui ne peuvent être préparées dans les vingt-quatre heures sont placées debout dans un endroit aéré (ordinairement l'aire de la grange), pour éviter l'échauffement. Il n'y a pas d'inconvénient à les laisser dans cet état pendant deux jours, tandis que les tas de feuilles non liés s'échauffent facilement.

Au fur et à mesure de l'enfilage, on noue les ficelles en chapelets qu'on suspend en plein air pour opérer le premier fanage. Il y a, il est vrai, des planteurs qui se dispensent de ce fanage préalable et suspendent leurs tabacs immédiatement dans les séchoirs ; ce qui, avec les arrangements convenables et les soins nécessaires, donne des résultats très-satisfaisants ; mais le plus grand nombre malheureusement n'a pas de séchoir spécial, et l'habitude n'est que trop répandue de suspendre les chapelets le long des murs des bâtiments. C'est là positivement une pratique regrettable, car par l'action du soleil la dessiccation devient trop rapide, et la feuille perd son onctuosité et son élasticité.

Le fanage en plein air sans abri présente cet autre danger d'exposer le tabac à la pluie, ce qui occasionne des taches. Pour obvier à ces divers inconvénients, on a imaginé les fanoirs en plein air à couvertures mobiles en paille, qui permettent de tenir le tabac en plein air, ou de le mettre à l'abri du soleil ou de la pluie, et même d'un air trop humide, du brouillard, puisqu'à l'aide de cadres en paillassons il est possible de clore le hangar de tous les côtés.

Au bout de dix à quinze jours de fanage, on porte les chapelets de feuilles dans les locaux où ils doivent achever leur dessiccation. Là, les chapelets sont ouverts et développés horizontalement dans leur étendue entre deux lattes, en attachant chaque bout de la ficelle à l'une des lattes. On comprend que ce système soit préféré à celui de la suspension verticale des chapelets ou par moitié de chapelets.

La disposition la plus convenable des séchoirs est celle qui opère une dessiccation *lente* et *graduelle* conservant aux feuilles leurs qualités propres; on doit atteindre ce but par les moyens les plus simples et les moins coûteux. En tous cas, il y a un principe dominant qui doit toujours présider à tout arrangement de local quelconque comme séchoir : c'est de régler la circulation de l'air et de garantir le tabac le plus complétement possible de l'humidité, particulièrement de l'humidité des brouillards. Il arrive assez souvent que ces conditions étant observées, on obtient de très-beaux produits en séchant sur de simples greniers modérément aérés et *éclairés* par quelques lucarnes pourvues de fenêtres ou volets; mais alors le fanage préalable est nécessaire. L'Administration a fait de grands efforts pour répandre l'usage des séchoirs spéciaux; des primes accordées pour les constructions conformes aux modèles prescrits ont amené la création de beaucoup de ces établissements.

Le prix de construction d'un séchoir a été établi ainsi qu'il suit :

Pour une culture de	20 ares	(372,50 mc),	à 4 francs le mètre,		1490,00 fr
»	40 »	(745,00),	à 3fr,50	»	2607,50
»	60 »	(1117,50),	à 3 francs	»	3352,50
»	100 »	(1862,50),	à 3 francs	»	5587,50

Il est à remarquer qu'il s'agit de séchoirs conformes en tous points à un plan modèle et isolés de tout autre bâtiment. L'aération se fait par des volets réunis par une traverse qui les fait mouvoir simultanément comme les volets dits *jalousies*, avec cette différence qu'ils sont placés verticalement. Ce mode de fermeture ne garantit peut-être pas suffisamment de l'humidité.

Mise en masse. — Revenant maintenant à la manière dont le tabac est traité le plus ordinairement, quand on remarque que les côtes sont débarrassées de parties aqueuses et que les feuilles ont acquis assez d'élasticité pour ne plus adhérer l'une à l'autre en les pressant, on en conclut que la dessiccation est à point pour opérer la réunion par masse. Comme il s'agit de conserver les tabacs dans cet état pendant quelque temps, il est surtout important qu'ils soient mis dans un local clos et abrité contre les influences de l'air extérieur qui, selon les circonstances météorologiques, peut être ou trop sec ou trop humide. C'est une chambre qu'on prend assez généralement pour cela, puisque les greniers ou les séchoirs n'y sont pas propres. Il faut donc y porter les chapelets de feuilles, ce qui a lieu ordinairement après huit ou dix semaines qu'ils ont passé au séchoir, c'est-à-dire dans la première quinzaine de novembre. Ils restent réunis jusqu'au moment où il faut songer à préparer les feuilles pour les livrer aux magasins de l'État. La préparation comprend le triage, le manoquage et la mise en bottes.

Préparation pour la livraison. — Le triage est exigé par grandeur et surtout par qualité et par couleur des feuilles ; il s'agit donc de réunir dans une même catégorie toutes celles qui sont semblables. Ce travail exige un coup

d'œil exercé pour apprécier convenablement et promptement la nature de chaque feuille comparativement aux types qu'on a d'abord adoptés.

Les manoques sont la réunion de vingt-cinq feuilles liées par plusieurs tours d'une feuille de même espèce, à 6 centimètres de l'extrémité des caboches pour les grandes, et à 4 centimètres pour les petites. Les bottes sont la réunion de dix manoques ordinairement placées en deux rangées de cinq manoques chacune, l'une superposée à l'autre, serrées par une ficelle.

On commence à trier et à manoquer, selon l'importance de la récolte, jusqu'à quatre et six semaines avant la livraison.

La mise en bottes n'a lieu que le moins de temps possible avant la livraison.

Livraison. — Les livraisons ont lieu deux fois chaque année, du 25 octobre au 20 décembre à peu près pour les feuilles de terre, puis du 15 janvier au 15 avril pour les grandes feuilles. L'Administration fait indiquer d'avance par des tableaux publiés dans chaque commune le jour de livraison fixé pour chacune d'elles. L'ordre dans lequel les communes sont appelées à livrer est réglé : pour les feuilles de terre, selon l'état plus ou moins avancé de la dessiccation; et pour les grands tabacs, d'après une combinaison de séries de quinze jours, de telle sorte que les communes qui ont été comprises dans la première série une année seront dans la dernière série l'année suivante. Pour déterminer le nombre de planteurs assignés chaque jour à chaque balance, l'Administration a fait un travail d'évaluation des récoltes.

Il y a à présent deux magasins à Strasbourg, un à Schelestadt, un à Benfeld et un à Haguenau.

Au jour fixé, les planteurs apportent leur récolte au magasin où ils sont appelés, et leurs tabacs y sont reçus, pesés et classés par des experts, dont deux attachés à l'Ad-

ministration et trois étrangers à celle-ci, nommés par le Préfet et assermentés.

Les différentes catégories de feuilles qui ont dû être faites par les planteurs sont présentées et pesées chacune séparément, et c'est sur l'examen d'un certain nombre de bottes prises au hasard dans chaque pesée que les experts fixent le prix, d'après une échelle adoptée par arrêté préfectoral. Chaque planteur reçoit un bulletin renfermant les résultats de l'expertise, et peut toucher son argent le même jour.

Le comptage des bottes permet la vérification immédiate du nombre de feuilles qu'a livré chaque cultivateur; il est inscrit aussitôt sur le compte ouvert à chacun d'eux par les inventaires, et comparé au nombre de feuilles dont ce compte se trouve chargé. S'il y a un manquant que l'on ne puisse justifier, le cultivateur est tenu de payer la différence.

ESTIMATION DES FRAIS DE CULTURE D'UN HECTARE DE TABAC (1).

	fr
Fermage	200,00
Contributions	12,50
Les $\frac{3}{5}$ d'une fumure complète de 40 charges à 20 francs l'une	480,00
(Les deux autres cinquièmes devant s'appliquer aux cultures subséquentes.)	
Transport du fumier	36,00
Trois façons complètes à 15 francs l'une	45,00
Valeur de la semence	1,50
Transport des feuilles au séchoir	15,00
12^{kil},500 de ficelle à 1^{f},40	17,50
Transport au magasin de livraison	20,00
Loyer d'un séchoir	30,00
Confection et entretien d'une couche	60,00
Répandage du fumier, 3 journées	4,50
A reporter	922,00

(1) D'après M. Ringeissen, maire de Falff, canton d'Obernay. (Extrait d'un Rapport de M. de Dartein à la Société des Sciences, Agriculture et Arts du Bas-Rhin.)

Report................	fr 922,00
Repiquage des plants, 20 journées d'homme et 10 journées de femme..........................	42,00
Sarclage, 10 journées d'homme; buttage, 10 journées..	30,00
Écimage, 5 journées d'homme....................	7,50
Émondage, 15 journées de femme; nettoyage, 5 journées de femme..........................	24,00
Cueillette des feuilles de terre, 7 ½ journées de femme.	9,00
» des grandes feuilles, 17 ½ » » ...	21,00
Confection des chapelets......................	25,00
Suspension des chapelets et soins à la pente, 20 journées d'homme..........................	30,00
Triage des feuilles, 20 journées d'homme et autant de femme..........................	54,00
Manoquage, 5 journées d'homme et 10 journées de femme..........................	19,50
Façon des bottes, 5 journées d'homme et 5 journées de femme..........................	13,50
Arrachage des souches......................	12,00
Total.......	1209,50

Je cite le décompte qui précède à titre de simple renseignement; mais je puis cependant ajouter qu'il exprime assez bien les dépenses de la culture dans la plus grande partie du département; l'élément le plus variable est la fumure, qui n'est pas partout aussi forte que dans l'exemple que l'on a choisi (1). Du reste, comme toute base d'un calcul de prix de revient, celle-ci peut être différemment appréciée selon la position du cultivateur.

(1) Le prix en est aussi un peu élevé dans cette partie du Bas-Rhin; car à Strasbourg une voiture de fumier d'environ 40 quintaux métriques coûte à peu près 30 francs. Dans le susdit compte, il ne peut être question que de voitures d'environ 20 quintaux métriques. Le mètre cube de matières fécales coûte 6 francs en moyenne, et le guano 40 francs les 100 kilogrammes.

Il y a en outre à remarquer que si l'évaluation du loyer du séchoir peut paraître un peu basse, c'est qu'elle s'applique sans doute plutôt à un local approprié passagèrement à la dessiccation du tabac et non à un séchoir spécial.

Le loyer pour les terres à tabac est rarement au-dessous de 180 francs l'hectare. Si pour celles de première qualité il s'élève jusqu'à 250 et 300 francs, le rendement est aussi supérieur à la moyenne : il y en a qui donnent 3000 kilogrammes à l'hectare.

RELEVÉ DE LA CULTURE D

ARRONDISSEMENTS.	CANTONS.	NOMBRE de communes.	NOMBRE de planteurs.	SU po la R
				ar
SCHELESTADT	Barr...........	4	137	461
	Benfeld........	15	950	5019
	Erstein	13	1365	6503
	Rosheim	3	208	505
	Obernai........	9	822	3552
	Markolsheim ...	20	847	2505
	Schelestadt.....	2	149	666
STRASBOURG	Molsheim......	5	103	221
	Bischwiller.....	9	47	79
	Brumath.......	19	718	1781
	Haguenau......	6	61	135
	Strasbourg.....	1	21	206
	Geispolsheim...	13	1132	4032
	Schiltigheim ...	17	411	1275
	Wasselone	5	24	53
	Truchtersheim..	22	106	276
WISSEMBOURG.....	Lauterbourg ...	6	86	262
	Wissembourg ..	5	19	29
	Woerth	6	63	75
	Seltz..........	13	109	172
	Soulz..........	22	223	380
SAVERNE.........	Hochfelden.....	20	152	287
	Saverne........	1	8	12
Totaux......	....	236	6612 1149	27804
				he
RÉCOLTE DE 1857........................				32
RÉCOLTE DE 1858........................				41

(*) La moyenne de Markolsheim, pour la Régie, est de 1201 kil

DÉPARTEMENT DU BAS-RHIN.

…r …ation.	QUANTITÉS LIVRÉES à la Régie.	à l'exportation.	MOYENNE du rendement par hectare.	SOMMES PAYÉES par la Régie.
…	kilog.	kilog.	kilog.	fr
85	68871	17408	1546	48650,90
55	718986	187053	1445	559526,50
58	1315826	383088	2037	899210,70
14	88388	22233	1757	58404,20
23	616912	65665	1732	430499,60
19	301047	134913	942 (*)	206716,00
06	101455	56730	1502	74498,40
74	37779	13471	1666	23869,50
16	11505	497	1461	7786,20
61	310098	25362	1650	210885,20
	22443	″	1662	14519,10
	38576	″	1869	26378,10
37	852061	171723	2098	593156,60
68	288653	8030	2259	200568,20
	9890	″	1866	6828,20
	55704	″	2017	36592,90
	26604	″	1012	24006,70
	5482	″	1889	1377,80
	12673	″	1683	9809,00
	21142	″	1228	20484,10
	75571	″	1986	45729,60
	47920	″	1669	31889,30
	2632	″	2139	1793,40
…6	5049410	1016078		3476370,00
…s.	kilog.	kilog.		fr
…)	6988095	1364042	″	4776582,40
…)	8813541	1179363	″	5937372,20

…tation, de 640 kilogrammes seulement.

ANNÉES de récoltes	RENDEMENT MOYEN, par hectare, de la culture, tant pour la Régie que pour l'exportation, dans tout le département.	PRIX MOYEN, payé par la Régie, de 100 kilogrammes de feuilles.
	kil	fr
1856........	1700	69,84
1857.... ...	2189	68,35
1858........	2120	67,35

La moyenne du rendement pendant les vingt années de 1836 à 1855 a été de 1844 kilogrammes par hectare (1).

Le tableau suivant pourra donner une idée et de la variation des prix payés par la Régie, et de l'échelle fixée pour les différentes classes de tabacs selon leur qualité :

	1811	1812	1821	1837	1845	1847	1855	1856
	fr	fr	fr	fr	fr	fr	fr	fr
Surchoix.......	»	»	»	»	76	80	85	100
1re classe......	74	70	60	62	66	70	75	90
2e classe.......	70	61	55	52	56	60	65	80
3e classe.......	60	55	42	42	46	50	55	70
Non marchands.	»	»	»	32 à 5	36 à 10	36 à 10	50 à 10	60 à 10

Depuis 1856, les prix sont restés les mêmes; mais on a ajouté, pour encourager la livraison de feuilles propres aux robes de cigares, une prime de 30 francs par 100 kilogrammes aux prix de 1re, 2e et 3e classe, c'est-à-dire de 90, 80 et 70 francs.

Cet appel fait aux agriculteurs a porté ses fruits.

(1) Ces divers chiffres m'ont été communiqués à l'Inspection de culture.

On l'a dit, la plante à argent par excellence pour les cultivateurs de l'Alsace, c'est le tabac. Il paraît hors de doute qu'elle ne le serait plus au même degré si la plantation était libre; dans ce cas, il en serait comme pour la culture faite en vue de l'exportation, où la demande est inégale, les prix incertains et le plus souvent inférieurs, depuis quelques années surtout, à ceux consentis par la Régie. A certains moments, il y aurait plantation exagérée, ainsi que cela est arrivé autrefois, et comme cela arrive encore aujourd'hui dans les pays voisins. Il faut d'ailleurs reconnaître que la culture du tabac a été grandement améliorée sous l'influence de l'Administration.

Voici les chiffres des prix payés pour les tabacs exportés à l'étranger :

	Feuilles de terre.	Grandes feuilles	Moyenne générale.
	fr	fr	fr
1857......	79,31	63,32	66,85
1858......	50,00	54,09	53,20
1859......	43,01	51,27	48,22

La différence qu'on remarque entre les prix de 1857 des feuilles de terre et des grandes feuilles indique bien jusqu'à quel point les demandes varient.

Un des principaux cultivateurs pour l'exportation, M. Th. Barthelmé de Sand, aurait reçu pour ses tabacs :

En 1856.......	80 francs	par 100 kilogrammes.
En 1857.......	65 »	»
En 1858.. 58 à	60 »	»

pour des récoltes de 2250 à 2750 kilogrammes par hectare.

La rotation suivie par M. Barthelmé est :

1re année. Tabac recevant de 90 à 100 mètres cubes de fumier à demi consommé, par hectare.
2e année. Betteraves.
3e année. Froment.
4e année. Retour du tabac recevant de 90 à 100 mètres cubes de fumier à demi consommé, par hectare.

Il plante 36 000 pieds à l'hectare à 50 centimètres sur 56, laissant à chaque pied quatorze à seize feuilles.

La culture pour l'exportation est soumise aux mêmes règlements et à la même surveillance que celle faite pour la Régie, à cette différence près que les déclarations de planter sont reçues pour telle surface (au-dessus de 20 ares) qu'on le demande, et que l'Administration ne s'occupe pas de la qualité du produit, mais seulement de la quantité de feuilles récoltées.

Les permis de culture pour la Régie sont limités selon la répartition par arrondissements et communes du nombre d'hectares assigné au département. Lors des livraisons on prend des notes sur l'état de chaque récolte, sous le rapport de la qualité ou nature du tabac, et des soins donnés à la dessiccation ; puis, au moyen de ces notes combinées avec les renseignements fournis par la surveillance de culture, l'Administration peut éliminer ceux des planteurs qui ont mal travaillé. Or, comme il y a, surtout depuis l'élévation sensible des prix, plutôt excédant de demandes de culture, puisqu'elle est recherchée comme une faveur, on comprend qu'il y a dans cette espèce de choix une possibilité plus certaine d'améliorer les produits. Il faut dire que le but d'approvisionner le magasin de l'État de marchandise aussi belle que possible est évidemment poursuivi avec une sérieuse attention. C'est pour ne pas s'écarter de cette règle que l'Administration a cru devoir interdire la récolte des regains ou seconde pousse de petites feuilles de *gitz*, et des essais auraient démontré que ces feuilles, qui jamais ne parviennent à maturité et ne réussissent d'ailleurs que dans certaines années favorisées, ne peuvent donner que des produits manufacturés des plus inférieurs. Les renseignements recueillis sur l'emploi des regains dans le grand-duché de Bade et le Palatinat indiquent que la cueillette de regain n'est pas là une pratique générale, et qu'elle n'a lieu que dans les années qui sont propices à cette opération. La récolte prin-

cipale a-t-elle été abondante dans les deux pays, par exemple, il n'y a guère de chance pour les regains; mais on peut en espérer quelque chose quand la récolte a manqué, ou qu'en Hongrie les tabacs n'ont pas réussi; encore faut-il qu'une arrière-saison favorable vienne se joindre à ces circonstances. Quelques planteurs laissent pousser les *gitz* dans l'unique but de les enfouir en vert. Ceux qui les vendent les enlèvent non-seulement avec la tige qu'elles poussent avant le déploiement de la feuille, mais encore avec un lambeau de la tige principale. La dessiccation de cette végétation arriérée est difficile et par cela même souvent incomplète. Dans le pays de Bade on manipule les regains de différentes manières; on y ajoute de fortes doses de sel et de salpêtre, afin d'en prévenir la décomposition. Les feuilles sont entremêlées de feuilles sèches de betteraves; elles servent aussi à fabriquer des tabacs à fumer qui se vendent 60 centimes le kilogramme en paquets parfaitement étiquetés, ou l'intérieur de cigares dont on donne trois pour 5 centimes. Les tiges, après avoir passé par de nombreuses manipulations, sont râpées et converties en tabac à priser, que l'on parfume à la violette ou à la rose. On peut au reste se faire une idée du peu de valeur des regains quand on voit les produits de cette fabrication compliquée livrés à si bas prix.

A l'intéressant exposé de la culture de l'Alsace, j'ajouterai quelques renseignements recueillis en Amérique.

Le tabac est originaire du nouveau monde; ainsi que plusieurs plantes à l'usage de l'homme, on ne l'a pas encore rencontré à l'état sauvage (1). C'est sans aucun doute par la rapidité avec laquelle il accomplit le cycle de sa vé-

---

(1) De Candolle, *Géographie botanique raisonnée*, p. 848.

gétation que sa culture est réalisable dans les latitudes élevées. Les chaleurs estivales de l'Europe suffisent à son développement, à sa maturité; chaleurs, au reste, qui égalent et surpassent même quelquefois celles des climats tempérés intertropicaux. Dans les pays équatoriaux on cultive le tabac dans une zone verticale fort étendue : depuis le niveau de la mer jusqu'à l'altitude de 2000 mètres, c'est-à-dire dans des stations où la température varie de 27 à 18 degrés. La culture dure d'autant plus de temps que la température est moins élevée. Ainsi, à partir du repiquage, M. Codazzi a constaté que la récolte a lieu :

Après	175	jours	dans les localités	ayant une température de	18°.
»	130	»	»	»	22°.
»	120	»	»	»	25°.
»	100	»	»	»	26 à 27°.

Ces observations ont été faites dans la Cordillère des Andes (1). Il est incontestable que le climat exerce une très-grande influence sur la qualité du tabac. Celui qu'on obtient sur les plateaux des Andes, en Virginie, ou en Europe, ne saurait en aucune façon être comparé au tabac de la Havane; d'Ambalema, dans la vallée de la Magdalena; de Cali, dans la vallée du Cauca; à Giron, dans le Socorro; à Varinas, dans les Llanos; là, en un mot, où la température ne descend pas beaucoup au-dessous de 24 degrés, et où, par suite de sa fécondité naturelle, la terre ne reçoit pas d'engrais.

En Venezuela, la culture est pratiquée avec une rare intelligence; dans les stations qui ne sont ni trop sèches ni trop pluvieuses, on estime que dix plants sont nécessaires pour produire 1 kilogramme de tabac marchand (*tabaco curado*), c'est à peu près 14 quintaux par hectare. Comme rendement de surface cultivée, ce n'est pas plus que ce que

---

(1) Codazzi, *Resumen de la Geografia de Venezuela*, p. 148.

donnent les sols surabondamment fumés de la France, de l'Allemagne et de la Flandre; mais le produit annuel peut être supérieur, par la raison qu'entre les tropiques la végétation n'est jamais interrompue. Ces plants sont généralement plus espacés qu'en Europe; il est rare que 1 hectare en porte plus de 29000, et fréquemment, dans les régions chaudes, ce nombre est loin d'être atteint. On estime alors que vingt pieds de tabac donnent 1 kilogramme de produit marchand (*tabaco curado*). On sème la graine sur des fonds extrêmement riches. Les plants sont repiqués à l'âge de quarante-cinq ou cinquante jours, en les plaçant en lignes éloignées l'une de l'autre de $1^m,2$ à $1^m,5$. Sur ces lignes parallèles les pieds ont entre eux un espace de 60 à 70 centimètres. Pendant les premiers jours on recouvre les plants repiqués avec des feuilles de bananier pour les préserver de l'ardeur du soleil. On écime lors de l'apparition du bourgeon floral. On reconnaît qu'une feuille est parvenue à la maturité à la facilité avec laquelle elle se rompt, à la tendance à l'enroulement, à une teinte caractéristique, et surtout à une tache bleue qui se montre sur le pétiole. Ce dernier indice est toutefois difficile à saisir, et j'avoue que, lorsque je visitai les grandes et belles plantations des vallées d'Aragua, je ne parvenais pas à voir nettement la tache bleue que les employés de la Régie signalaient à mon attention. Les feuilles ne mûrissent pas simultanément; aussi l'une des préoccupations constantes du planteur est d'arracher celles qui offrent tous les signes de la maturité.

Après la cueillette, les feuilles sont portées sous des hangars où on les étend superposées deux par deux sur des claies disposées pour les recevoir; elles prennent bientôt une couleur jaune, tout en conservant leur flexibilité. C'est alors qu'après leur avoir ôté la nervure principale, la *côte*, on les tord en cordes dont on forme des pelotons du poids de 30 à 40 kilogrammes, que l'on range sur un lit formé de côtes et de feuilles de rebut. On couvre toute la masse

et on laisse fermenter pendant quarante-huit heures, en ayant la précaution d'arroser si la matière paraît trop sèche; si la température s'élève et si elle devient trop intense, on la modère en écartant les pelotes ou en les découvrant. Après la fermentation, les cordes sont déroulées et exposées à l'air, à l'ombre. Le tabac reste suspendu sous les hangars jusqu'à ce que, en l'exprimant, il n'en sorte plus de jus; on lui donne alors la dernière façon, consistant à en former de petites carottes, des manoques du poids de quelques kilogrammes. Le tabac ainsi préparé possède une couleur foncée; il est *gras,* d'une combustion assez difficile, surtout quand l'arrosement pendant la fermentation a eu lieu avec de l'eau légèrement salée. Ce traitement est désigné sous le nom de *cura negra,* pour le distinguer du traitement sans fermentation, la *cura seca,* qui se rapproche beaucoup de celui que l'on pratique en Europe pour la préparation du tabac à fumer.



EXPÉRIENCES SUR LE BARATTAGE,

suivies de recherches analytiques entreprises pour constater si la nature des aliments consommés par la vache influe sur la proportion de beurre contenue dans le lait;

Par M. BOUSSINGAULT.



PREMIÈRE PARTIE.

Ces recherches ont eu pour objet de constater quelle est la perte en beurre que l'on éprouve pendant le barattage, et s'il est plus avantageux d'extraire le beurre du lait en nature que de la crème.

Depuis que l'on a perfectionné la baratte, en substituant

au batteur vertical de la tinette des agitateurs animés d'une telle vitesse, que le beurre est fait en quelques minutes, on est de plus en plus porté à opérer sur le lait.

Il y a fort longtemps qu'en Alsace on bat la crème dans des barils fixes, traversés par un arbre horizontal mobile muni de palettes percées de trous circulaires, appareil que M. de Valcourt a heureusement modifié en le construisant en fer-blanc, et en donnant aux batteurs une plus grande vitesse. Depuis lors de nombreux perfectionnements ont surgi de toutes parts; mais une des barattes les plus recommandables est celle du major de Stiernsvärd, toujours fondée sur ces deux principes : des agitateurs mus circulairement et très-rapidement. Cet instrument est trop connu pour que je m'arrête à le décrire; je me bornerai à mentionner une de ses dispositions essentielles : l'arbre vertical portant les agitateurs ou palettes est creux, et en communication, par la partie inférieure, avec une sorte de turbine; quand la turbine a acquis une certaine vélocité, si l'on présente la flamme d'une allumette au-dessus de l'axe creux, cette flamme est attirée vers le bas, elle tend à pénétrer dans l'axe, et l'on a ainsi la preuve que, par l'effet de la rotation, la turbine aspire une certaine quantité d'air qui naturellement est lancée dans la masse de lait fortement agitée. M. de Stiernsvärd semble considérer cette intervention de l'air comme une innovation importante dans le barattage. C'est, j'en suis convaincu, une pure illusion : d'abord l'air lancé par l'effet de la force centrifuge est peu de chose, et ensuite je me suis assuré qu'en fermant avec un bouchon de liége l'ouverture de l'arbre, c'est-à-dire en empêchant l'aspiration de l'air, le barattage s'accomplit tout aussi bien et tout aussi vite.

Dans l'appréciation du fonctionnement d'une baratte, j'ai remarqué qu'on insistait surtout sur la durée du travail. Sans doute, la rapidité d'exécution est fort à priser dans un appareil, cependant, dans la pratique, il importe

asssez peu que la motte de beurre soit obtenue en dix ou en vingt minutes; ce qui importe par-dessus tout, c'est de retirer du lait ou de la crème le plus possible de beurre. Or, dans les nombreux procès-verbaux d'expériences faites avec des barattes dans les expositions ou dans les concours agricoles que j'ai eus sous les yeux, j'ai bien vu que l'on avait fait le beurre dans des temps plus ou moins courts, mais je n'ai trouvé nulle part la preuve que l'on eût obtenu le rendement le plus élevé que le lait ou la crème peuvent donner. C'est pour remplir cette lacune que j'ai entrepris ce travail.

On commençait par doser le beurre contenu dans le lait ou dans la crème que l'on devait baratter; après le barattage, on pesait le beurre en motte, on déterminait la proportion de beurre réelle qu'il renfermait, puis on dosait le beurre : dans le lait baratté, si l'on avait opéré sur du lait; dans le lait de beurre, si l'on avait opéré sur de la crème.

Les expériences faites avec une baratte de M. de Stiernsvärd ont toutes porté sur du lait venant d'une vache de race suisse, pesant 550 kilogrammes. Elle avait fait un veau le 1er août 1856, à 9 heures du matin; traite douze heures après, elle a fourni $11^{kil},610$ de colostrum ayant une densité de 1065,0 à la température de 22 degrés. Ce colostrum, d'un jaune clair, avait une réaction décidément acide; il se prenait en masse par l'action de la chaleur.

Dans 100 parties, on a trouvé :

Beurre	2,89
Lactine	3,21
Albumine, caséum, substances minérales	27,50
Eau	66,40
	100,00

La vache a été rationnée avec :

	kil
Foin	10,50
Farine de froment administrée en breuvage	0,75

Les expériences ont été commencées après que le veau eut été séparé de sa mère.

28 *août.*

	kil
Lait trait depuis trente-six heures.......	2,905
Lait trait depuis vingt-quatre heures....	2,905
	5,810

Le mélange avait une réaction acide.

100 de lait contenaient : beurre sec, 3,60.

Les 5^{kil},810 de lait ont été mis dans la baratte, à la température de 18 degrés.

Durée du barattage : trente minutes.

	gr
Dans le lait : beurre sec....................	209,16
Retiré : beurre en motte, 157 grammes (1) = sec.	135,80
Beurre resté dans 5^{kil},653 de lait	73,36

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 1,30.

Par un essai, on a dosé dans 100 de lait baratté 1,49 de beurre.

En sortant de la baratte, le lait avait toujours la réaction acide. Sa température était alors de 20°,8; par l'agitation, la masse s'était échauffée.

Les 5^{kil},653 de lait baratté, après avoir été ramenés à la température de 18 degrés, ont été barattés de nouveau pendant onze minutes. On n'a pu en retirer le moindre grumeau de beurre, bien qu'ils continssent encore 83^{gr},56 de beurre sec pouvant former 104 grammes de beurre en motte.

30 *août.*

	kil
Lait trait depuis trente-six heures.......	2,930
Lait trait depuis vingt-quatre heures.....	2,930
	5,860

(1) Le beurre en motte renfermait 0,865 de beurre sec.

Le mélange avait une réaction acide.

100 de lait contenaient : beurre sec, 3,55.

Les 5^{kil},860 ont ont été mis dans la baratte à la température de 18 degrés.

Durée du barattage : vingt minutes.

	gr
Dans le lait, il y avait : beurre sec........	208,03
Retiré : beurre en motte, 176 grammes = sec.	152,24
Beurre resté dans les 5^{kil},684 de lait......	45,79

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,81.

En sortant de la baratte, le lait avait une réaction très-acide. Sa température était de 20 degrés; celle de l'air 17 degrés.

31 *août.*

	kil
Lait trait depuis trente-six heures......	3,030
Lait trait depuis vingt-quatre heures	3,030
Réaction acide........................	6,060

Prélevé 100 grammes pour l'essai indiquant : beurre sec, 3,87.

Les 5^{kil},960 de lait ont été mis dans la baratte à la température de 18 degrés.

Durée du barattage : quinze minutes.

	gr
Dans le lait, il y avait : beurre sec	230,55
Retiré : beurre en motte, 257 grammes = sec.	205,60
Beurre resté dans les 5^{kil},703 de lait......	24,95

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,44.

En sortant de la baratte, le lait avait une réaction acide. Sa température était de 19°,5.

1er *septembre.* Le lait a été pris dans les mêmes conditions que celui employé dans l'expérience précédente. Il avait une réaction acide.

Poids du lait.	kil 6,210
Prélevé pour l'essai	0,080
Mis dans la baratte à la température de 18 degrés.	6,130

Dans 100 de lait dosé : beurre sec, 3,48.
Durée du barattage : quinze minutes.

Dans le lait, il y avait : beurre sec.	gr 213,32
Retiré : beurre en motte, 251 grammes = sec.	200,80
Beurre resté dans les 5^{kil},879 de lait	12,52

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,21.
En sortant de la baratte, le lait avait une réaction acide.

2 *septembre*. On a fermé l'arbre vertical creux de la baratte avec un liége pour empêcher l'accès de l'air.

Lait trait depuis trente-six heures.	kil 2,980
Lait trait depuis vingt-quatre heures	2,980
	5,960

Réaction acide.

La crème était montée sur le lait trait depuis trente-six heures. On a pris d'abord un échantillon du lait écrémé, et, après avoir réuni les deux traites dans la baratte pour en opérer le mélange par une agitation lente, on a pris un autre échantillon.

Le lait ainsi prélevé pesait 61 grammes; il en restait par conséquent 5^{kil},899, que l'on a refroidis à 18 degrés.

Durée du barattage : dix-neuf minutes.

100 de lait ont donné à l'essai : beurre sec, 3,13.

Dans le lait, il y avait : beurre sec.	gr 184,64
Retiré : beurre en motte, 163 grammes = sec.	134,40
Beurre resté dans les 5^{kil},73 de lait.	50,24

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,88.

Dans 100 du lait écrémé de la première traite, on a dosé 1,49 de beurre sec. Ainsi, par l'ascension de la crème, le lait restant avait perdu plus de la moitié de sa matière grasse.

En sortant de la baratte, le lait montrait une réaction acide. Sa température était de 19°,9. On voit qu'en empêchant l'accès de l'air, les effets du barattage n'ont pas été modifiés.

L'aspect du lait change par suite du barattage ou de l'écrémage, à ce point qu'avec un peu d'habitude il est facile de reconnaître, à l'aide du microscope, si un lait a été baratté ou écrémé.

3 *septembre*. Le lait a été pris dans les conditions de l'expérience précédente :

	kil
Les deux traites réunies pesaient...	6,060
Pris pour l'essai	0,063
	5,997

qu'on a porté à la température de 18 degrés. Le mélange avait une réaction acide.

Dans 100 de lait on a dosé : beurre sec, 3,40.

Durée du barattage : quinze minutes.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre sec..........	203,90
Retiré : beurre en motte, 161 grammes = sec.	139,60
Beurre resté dans les 5^{kil},836 de lait......	64,30

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 1,10.

En sortant de la baratte, le lait avait une réaction acide sa température était de 19°,4.

L'orifice de l'arbre vertical de la baratte ayant été débouché, l'air avait pu intervenir.

4 septembre.

	kil
Lait trait depuis trente-six heures...	3,080
Lait trait depuis vingt-quatre heures..	3,080
	6,160
Pris pour l'essai.........	0,064
	6,096

qu'on a porté à la température de 18 degrés. Le lait avait une réaction légèrement acide.

Dans 100 de lait dosé : beurre sec, 3,40.

Durée du barattage : vingt-quatre minutes.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre sec.........	207,26
Retiré : beurre en motte, 175 grammes = sec.	151,37
Beurre resté dans les 5kil,921 de lait.......	55,89

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,94.

En sortant de la baratte, le lait avait une réaction acide; sa température était de 19°,4.

5 septembre. Le lait provenait de la traite de la veille au soir; sa réaction n'était ni acide ni alcaline.

	kil
Il pesait.......................	2,960
Pris pour l'essai................	55
	2,905

La température a été portée à 18 degrés.

Durée du barattage : dix minutes.

Dans 100 de lait on a dosé : beurre sec, 3,70.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre sec.........	107,50
Retiré : beurre en motte, 93 grammes = sec.	80,40
Beurre resté dans les 2kil,812 de lait.......	27,10

Dans 100 de lait baratté : 0,96.

5 *septembre*. Lait provenant de deux traites; l'une, faite depuis quarante-huit heures, commençait à se cailler; l'autre faite depuis vingt-quatre heures. On a mêlé intimement les deux traites; le mélange était acide.

La prise d'essai prélevée, le lait mis dans la baratte, où il a été porté à la température de 18 degrés, pesait $6^{kil},160$.

Durée du barattage : trente-sept minutes.

Dans 100 de lait on a dosé : beurre sec, 3,40.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre	209,44
Retiré : beurre en motte, 191 grammes = sec.	165,21
Beurre resté dans les $5^{kil},97$ de lait.	44,13

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,74.

En sortant de la baratte, le lait, d'une saveur peu agréable, avait une réaction fortement acide; sa température était de $19^{\circ},4$.

6 *septembre*.

	kil	
Lait trait depuis vingt-quatre heures.	3,030	
Lait trait depuis douze heures.	3,030	
	6,060	sensiblement acide.
Prélevé pour l'essai.	0,060	
	6,000	porté à 18 degrés.

Durée du barattage : vingt minutes.

Dans 100 de lait dosé : beurre sec, 3,29.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre.	197,40
Retiré : beurre en motte, 175 grammes = sec.	151,40
Beurre resté dans les $5^{kil},825$.	46,00

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,79.

Par un dosage direct, on a trouvé 0,71 de beurre dans 100 de lait baratté.

7 septembre. On s'est proposé de rechercher si, par un barattage continué après l'apparition de l'indice de l'agglomération des globules butyreux, on obtiendrait plus de beurre.

Lait trait depuis vingt-quatre heures. Lait trait depuis douze heures......	pesant 5^{kil},660, l'échantillon d'essai prélevé.

Le lait, légèrement acide, a été porté à 18 degrés.

La baratte a été chargée à...........	7^h.37^m
Le lait est devenu grenu à......	7.45
Indice de l'agglomération à...	7.52
Le barattage a été continué jusqu'à....	8. 7

On a donc baratté pendant quinze minutes après la formation du beurre.

La durée totale du barattage a été de trente minutes.

Dans 100 de lait, on avait dosé : beurre sec, 3,71.

Dans le lait il y avait : beurre sec..........	210^{gr},0
Retiré : beurre en motte, 171 grammes = sec..	147,9
Beurre resté dans les 5^{kil},489 de lait........	62,1

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 1,1.

Par un dosage direct, on a trouvé 0,8 de beurre dans 100 de lait baratté.

En s'en rapportant au dosage direct, on voit que le barattage, poussé au delà de l'indice de l'agglomération, n'a pas fourni plus de beurre.

8 septembre. Lait pris dans les conditions de l'expérience précédente. Échantillon prélevé, il a pesé 5^{kil},980; légèrement acide.

La température a été portée à 18 degrés.

Durée du barattage : quinze minutes.

Dans 100 de lait dosé : beurre sec, 3,36.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre sec.........	200,93
Retiré : beurre en motte, 174 grammes = sec.	150,51
Beurre resté dans les 5^{kil},806 de lait......	50,42

Dans 100 de lait baratté : 0,87.

Par un dosage direct on a trouvé : 0,52.

9 *septembre*. Lait pris dans les conditions de l'expérience précédente. L'échantillon d'essai prélevé, le lait, sensiblement acide, a pesé 6^{kil},372.

La température ayant été amenée à 18 degrés, on a baratté pendant douze minutes.

Dans 100 de lait on a dosé : beurre sec, 3,14.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre sec.........	200,81
Retiré : beurre en motte, 176 grammes = sec.	152,24
Beurre resté dans les 6^{kil},196 de lait baratté.	48,57

Dans 100 de lait baratté : 0,78.

Par un dosage direct on a trouvé : 0,50.

10 *septembre*. Une traite pesant, échantillon prélevé, 5^{kil},910, a été rafraîchie à 18 degrés. La réaction du lait sur le papier de tournesol a été nulle.

Durée du barattage : vingt-cinq minutes.

Dans 100 de lait on a dosé : beurre sec, 3,36.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre sec.........	198,58
Retiré : beurre en motte, 166 grammes = sec.	143,59
Beurre resté dans les 5^{kil},744 de lait baratté.	54,59

Dans 100 de lait baratté : 0,95.

Par un dosage direct on a trouvé : 1,20.

10 *septembre*. On s'est proposé de rechercher si la séparation du beurre serait facilitée en rendant le lait alcalin.

Lait trait depuis douze heures, légèrement acide, pesait

2^{kil},801. On a ajouté 6 grammes de carbonate de soude cristallisé.

La température ayant été portée à 18 degrés, on a baratté pendant onze minutes.

Dans 100 de lait on avait dosé : beurre sec, 3,36.

Dans le lait il y avait : beurre sec..........	gr 94,11
Retiré : beurre en motte, 73 grammes = sec..	63,15
Beurre resté dans les 2^{kil},728 de beurre baratté.	30,96

Dans 100 de lait baratté : 1,13.

Le lait baratté, le beurre étaient sensiblement alcalins.

Peut-être l'agglomération des globules butyreux a-t-elle été un peu accélérée par l'alcalinité.

10 *septembre.* On a recherché si, sous l'influence d'une acidité plus prononcée que celle qui se développe spontanément après la traite, l'extraction du beurre serait plus facile.

L'échantillon d'essai prélevé, le lait, provenant de deux traites, l'une faite depuis vingt-quatre heures, l'autre depuis douze heures, pesait 3^{kil},160. Ce lait avait une réaction acide; pour la développer davantage on a ajouté 3 grammes d'acide tartrique.

Le lait contenait pour 100 : beurre sec, 3,36. Après avoir porté sa température à 18 degrés, on l'a baratté pendant seize minutes.

Dans le lait il y avait : beurre sec.........	gr 106,18
Retiré : beurre en motte, 77 grammes = sec.	66,60
Beurre resté dans les 3^{kil},083 de lait baratté.	39,58

Dans 100 de lait baratté : 1,28.

L'acidité communiquée au lait soumis au barattage n'a pas facilité la séparation du beurre.

12 *septembre*. On a constaté comment le lait préalablement bouilli se comporterait dans le barattage.

Le lait provenant d'une traite faite depuis dix-huit heures a été porté à l'ébullition et ramené à la température de 18 degrés; l'échantillon d'essai prélevé, il pesait $5^{kil},280$.

Durée du barattage : seize minutes.

Dans 100 de lait on avait dosé : beurre sec, 3,80.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre sec.........	200,64
Retiré : beurre en motte, 201 grammes = sec.	160,80
Beurre resté dans les $5^{kil},079$ de lait baratté.	39,84

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,78.

Le beurre obtenu avait conservé l'odeur du lait bouilli.

L'ébullition préalable du lait n'a pas exercé d'influence sur l'extraction du beurre.

13 *septembre*. Lait baratté immédiatement après la traite.

Le lait refroidi à 18 degrés pesait, après le prélèvement de l'échantillon d'essai, $5^{kil},960$; sans réaction sur le tournesol.

Dans 100 de lait on avait dosé : beurre sec, 3,94.

Durée du barattage : seize minutes.

	gr
Dans le lait il y avait : beurre sec.........	234,82
Retiré : beurre en motte, 178 grammes = sec.	154,00
Beurre resté dans les $5^{kil},782$ de lait baratté.	80,82

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 1,39.

Par un dosage direct on a trouvé : 1,31.

Cette expérience montre qu'il n'est pas indispensable, comme on l'a prétendu, de laisser le lait en repos pendant environ douze heures avant de le baratter. Le repos, il est vrai, est le plus souvent obligé, soit afin d'accumuler une

quantité de lait suffisante pour une opération, soit pour le laisser refroidir.

15 *septembre*. Barattage opéré en empêchant le passage de l'air par la turbine.

Le lait trait depuis dix-huit heures a pesé, après le prélèvement de l'échantillon d'essai, 5^{kil},810, la température ramenée à 18 degrés.

Durée du barattage : vingt minutes.

Dans 100 de lait on avait dosé : beurre sec, 3,35.

Dans le lait il y avait : beurre sec.........	$194^{gr},64$
Retiré : beurre en motte, 163 grammes = sec.	141,00
Beurre resté dans les 5^{kil},647 de lait baratté.	53,64

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 0,95.

Par un dosage direct on a trouvé : 0,51.

Ici encore, l'interruption du passage de l'air par la turbine n'a pas occasionné d'effet défavorable.

16 *septembre*. Lait trait depuis dix-huit heures. Après le prélèvement de l'échantillon d'essai, a pesé 6^{kil},060 ; légèrement acide.

La température a été portée à 18 degrés.

Durée du barattage : dix-sept minutes.

Dans 100 de lait on avait dosé : beurre sec, 3,40.

Dans le lait il y avait : beurre sec.........	$206^{gr},04$
Retiré : beurre en motte, 138 grammes = sec.	119,37
Beurre resté dans les 5^{kil},922 de lait baratté.	86,67

Dans 100 de lait baratté : beurre sec, 1,46.

21 *septembre*. Barattage du lait à une température inférieure à 18 degrés.

Il est bien établi que la température du lait a une influence très-prononcée sur le plus ou moins de rapidité avec laquelle a lieu l'extraction du beurre. Dans les fermes,

on a soin de réchauffer le lait en hiver, de le rafraîchir en été, avant de procéder au barattage; mais la température jugée la plus convenable est généralement évaluée par la sensation qu'on éprouve en plongeant la main dans le liquide; par cela même elle est déterminée d'une manière fort incertaine. Aussi, il n'est pas rare de voir baratter le lait pendant des espaces de temps qui varient de vingt minutes à trois heures, et cela en faisant usage de la même baratte, avec des batteurs animés de la même vitesse : quelquefois l'opération est jugée impossible; ce que l'on ne manque pas d'attribuer à la mauvaise qualité du lait, à sa pauvreté en beurre, quand les difficultés que l'on éprouve sont dues uniquement à une fausse appréciation de la température. Aussi, l'un des instruments les plus utiles d'une laiterie est certainement le thermomètre. Par son emploi, j'ai vu disparaître tous les inconvénients, toutes les lenteurs que je viens de signaler.

Le major de Stiernsvärd a indiqué, pour le barattage à grande vitesse, les températures auxquelles l'opération doit être faite :

Pour le lait.	18 degrés.
Pour la crème douce.	17 »
Pour la crème aigre	16 »

C'est surtout lorsqu'il s'agit de baratter le lait qu'il faut opérer rigoureusement à 18 degrés. Comme on a pu l'observer dans les expériences que j'ai décrites, par l'agitation la température du lait s'élève de 1 à 2 deux degrés en quelques minutes.

J'ai eu maintes fois l'occasion de reconnaître l'influence de la température sur la durée de l'extraction du beurre, et j'ai pu ainsi constater l'exactitude des indications thermométriques données par le major de Stiernsvärd. Voici une observation qui prouve que, à quelques degrés au-dessous de 18 degrés, l'agglomération des globules butyreux devient

extrêmement lente, difficile et peut-être même impraticable.

Une traite, faite à 6 heures du soir, a été exposée pendant la nuit dans la cour. Le lendemain matin, à 7 heures, la température du lait était descendue à 7 degrés. L'échantillon d'essai prélevé de ce lait pesait 5^{kil},960; après l'introduction dans la baratte, la température était de 8 degrés. On a baratté pendant une heure sans voir apparaître les indices de l'agglomération. Le lait avait un aspect visqueux, et se résolvait en une mousse qui serait sortie par le haut de la baratte si l'on n'eût interrompu l'opération. La mousse ayant disparu, l'on baratta de nouveau pendant une heure sans obtenir l'agglomération; il n'y avait à la surface du lait qu'une sorte de crème fouettée dont on ne put retirer aucun grumeau butyreux. A la fin du barattage, la température du lait fut trouvée de 13°,5.

Ainsi, entre 8 degrés et 13°,5 de température, le lait n'a pas donné de beurre après avoir été baratté pendant deux heures.

Barattage de la crème.

Le lait placé dans un vase ne tarde pas à être partagé en deux couches distinctes. La plus légère, la crème, est à la partie supérieure; la plus lourde, parce qu'elle est la plus aqueuse, le lait écrémé, est au-dessous. Cette sorte de départ se fait le mieux à une température comprise entre 12 et 15 degrés. Quand, par suite d'une température trop élevée ou d'une exposition à l'air trop prolongée, il se développe une notable quantité d'acide lactique, le lait est séparé en trois zones superposées, suivant l'ordre de leurs densités respectives : la crème, le sérum ou petit-lait, le caséum coagulé. Ce dernier mode de faire *crémer* le lait, en le laissant aigrir, a paru assez avantageux pour être pratiqué dans quelques laiteries où l'on s'est imaginé obtenir ainsi plus de crème. Mais là où on a le mieux étudié toutes les circonstances qui se rattachent à la préparation du

beurre de bonne qualité, on écrème avant que l'acidité se soit manifestée, avant qu'il y ait apparition de lait caillé. Par acidité, il faut entendre ici une acidité perceptible au goût, une saveur acide, car la crème désignée sous le nom de *crème douce*, celle qui repose sur du petit-lait non coagulé, possède généralement une réaction faiblement acide que révèle la teinture de tournesol. On reconnaît qu'il est temps de lever la crème quand on peut y enfoncer la lame d'un couteau sans qu'il remonte du lait à la surface.

On a beaucoup discuté sur la forme à donner aux vases dans lesquels on doit faire monter la crème; les uns ont adopté des vases cylindriques et profonds, les autres des vases plats de peu de profondeur. Quant à la matière des vases, elle peut être de la terre vernissée ou du métal, l'essentiel c'est que les vases ne soient pas poreux. On en fait en cuivre; ce sont alors de larges bassines dans lesquelles on écrème des volumes considérables de lait, comme cela a lieu dans certaines fromageries. Dans les circonstances ordinaires de la laiterie on donne, avec raison, la préférence au fer-blanc. Le zinc doit être proscrit, à cause de la facilité avec laquelle l'acide lactique l'attaque, en constituant un sel doué de propriétés émétiques. En ce qui concerne la forme, la capacité des vases à écrémer, on peut affirmer que les plus convenables sont celles qui favorisent le refroidissement du lait, dont la température à la sortie du pis est de 35 à 36 degrés. Ce prompt refroidissement est essentiel. On conçoit dès lors que si le volume du lait est considérable, on fasse usage de vases peu profonds, très-évasés, présentant par cela même une grande surface à l'air. On comprend encore que les vases peuvent être cylindriques et profonds si leur capacité est limitée à 2 ou 3 litres. C'est en vue de l'abaissement de la température que la laiterie est établie dans un lieu frais, ouvert au nord, suffisamment aéré. Le thermomètre doit s'y maintenir entre 12 et 17 degrés. Les caves, dans nos climats,

sont peut-être trop froides, et si elles sont très-humides, elles déterminent le développement des moisissures. Dans les localités où l'on dispose d'une source d'eau fraîche, le refroidissement du lait est toujours facile. Enfin, lorsque l'on a une glacière à sa disposition, il est aisé de faire tomber rapidement le lait de 35 à 12 ou 15 degrés, en y promenant un cylindre creux de fer-blanc dans lequel il y a de la glace.

Si j'insiste autant sur la nécessité d'un prompt refroidissement du lait, c'est que le succès de l'écrémage en dépend. Au-dessus de 15 degrés, la transformation du sucre de lait (lactine) en acide lactique s'accomplit si promptement, que le caséum est souvent coagulé (caillé) avant que toute la crème soit montée; or, la crème entraînée par le coagulum est évidemment perdue pour la préparation du beurre. Quand le lait tourne, par exemple, c'est que l'acide est produit immédiatement après la traite; les globules butyreux sont alors englobés en totalité dans le caillé. C'est à cette coagulation du caséum que sont dues les différences que l'on observe dans les quantités de crème obtenues, différences qu'on est toujours enclin à attribuer à la qualité du lait, tandis que, en réalité, elles résultent le plus souvent de l'acidification de la lactine occasionnée par une température trop élevée, par un refroidissement ou trop lent ou insuffisant.

La crème varie beaucoup dans sa composition; sa densité, sa teneur en beurre offrent de grandes différences dues aux proportions de lait plus ou moins fortes qu'elle a retenues. M. Jeannier a trouvé dans la crème douce, dont le litre pesait, à 15 degrés, 1003 grammes :

Beurre	343	390	372
Lactine	40		
Caséum	35		
Eau	582		
	1000		

Je crois qu'en prenant certaines précautions on amène la crème à avoir cette composition; à tenir tout au moins 300 grammes de beurre par kilogramme. Toutefois, lorsque la crème est ramassée pour en extraire le beurre, on ne la laisse pas égoutter comme s'il s'agissait de la vendre pour des usages culinaires; aussi, il est rare qu'elle contienne autant de beurre. Très-souvent, ce que l'on met dans la baratte n'est, à proprement parler, qu'un mélange de crème et de lait, dont on juge d'ailleurs la valeur par le plus ou le moins de fluidité qu'elle possède.

8 *septembre*. Crème très-fluide, légèrement acide; a pesé 2^{kil},810; température, 17 degrés.

Durée du barattage : trente minutes.

Dans 100 de crème on avait dosé : beurre sec, 16,0.

Dans la crème, il y avait : beurre sec.......	449^{gr},6
Retiré : beurre en motte, 475 grammes = sec	410,9
Beurre resté dans les 2^{kil},335 de lait de beurre.	38,7

Dans 100 de lait de beurre : beurre sec, 1,66.

Cette crème fluide était véritablement un mélange de crème et de lait devenu *crémeux* par le repos. Il aurait fallu la laisser plus longtemps dans les vases à écrémer; mais il arrive assez fréquemment qu'on la prend à cet état, dans la crainte de la voir aigrir.

12 *septembre*. Crème légèrement acide, plus consistante que la crème barattée le 8 septembre.

Durée du barattage : huit minutes. Température, 17 degrés.

La crème a pesé 5^{kil},400.

Dans 100 de crème on avait dosé : beurre sec, 28,65.

Dans la crème, il y avait : beurre sec.......	1^{kil},547
Retiré : beurre en motte, 1^{kil},725 = sec....	1,492
Beurre resté dans le lait de beurre........	0,055

Dans 100 de lait de beurre : beurre sec, 1,49.

Par un dosage direct trouvé : 1,58.

Dans une expérience faite antérieurement à ce travail, j'avais eu l'occasion d'extraire le beurre de 24^{kil},135 de crème. J'en ai retiré :

Beurre en motte.	6,280 kil	= beurre sec.....	5,432 kil
Lait de beurre..	17,855		

Dans 100 de lait de beurre, on a dosé : beurre sec 1,58.

Dans les 17kil,855 de lait de beurre, il y avait : beurre sec...........................	0,282
Beurre sec contenu dans les 24kil,175 de crème.	5,714

La crème soumise au barattage renfermait par conséquent pour 100, 23,68 de beurre sec.

Je résume dans deux tableaux les résultats des observations en les rapportant à 1 kilogramme de lait ou de crème.

Dates des observations.	Beurre en motte obtenu.	Poids du lait après le barattage.	Beurre sec contenu dans le lait.	Beurre sec obtenu.	Beurre sec resté dans le lait baratte.
	gr	gr	gr	gr	gr
28 août......	27,0	973,0	36,0	23,4	12,6
30 août......	30,0	970,0	35,5	26,0	9,5
31 août......	43,3	956,7	38,7	34,6	4,1
1er septembre.	40,9	959,1	34,8	32,8	2,0
2 septembre..	27,6	972,4	31,3	22,8	8,5
3 septembre..	26,8	973,2	34,0	23,3	10,7
4 septembre..	28,7	971,3	34,0	24,8	9,2
5 septembre..	32,0	968,0	37,0	27,7	9,3
5 septembre..	31,0	969,0	34,0	26,8	7,2
6 septembre..	29,1	970,9	32,9	25,2	7,7
7 septembre..	30,2	969,8	37,1	26,1	11,0
8 septembre..	29,1	970,9	33,6	25,2	8,4
9 septembre..	27,6	972,4	31,4	23,9	7,5
10 septembre.	27,9	972,1	33,6	24,3	9,3
10 septembre.	24,4	975,6	33,6	21,1	12,5
10 septembre.	26,1	973,9	33,6	22,5	11,1
12 septembre.	38,1	961,9	38,0	30,5	7,5
13 septembre.	29,9	970,1	39,4	25,8	13,6
15 septembre.	28,1	971,9	33,5	24,3	9,2
16 septembre.	22,7	977,3	34,0	19,7	14,3
Moyennes..	30,0	970,0	34,8	25,5	9,3

En moyenne, 970 de lait baratté contiendraient 9,3 de beurre sec, soit pour 1000 : 9,6;
» 1000 de lait auraient produit 30 de beurre en motte.

Ce résultat s'accorde assez bien avec les données d'ailleurs fort variables des agronomes. On compte que dans de bonnes conditions 19 litres, soit $19^{kil},57$ de lait, rendent 1 kilogramme de beurre.

Dans des conditions moins favorables, on estime qu'il faut 37 litres, soit $38^{kil},11$, pour obtenir 1 kilogramme de beurre :

Dans le premier cas, 1000 de lait (en poids) rendraient	51,1	de beurre.
Dans le second cas, 1000 de lait (en poids) rendraient	26,2	»
D'après Zierl, on en obtiendrait	27,6	»
Suivant Veit	24,7	»
Dans une expérience, j'ai eu	33,3	»

Il s'agit ici de beurre retiré du lait, en passant par l'écrémage.

Barattage de 1000 *parties de crème.*

Dates des observations.		Beurre en motte obtenu.	Poids de la crème après le barattage.	Beurre sec contenu dans la crème.	Beurre sec obtenu.	Beurre sec resté dans la creme barattée.
8 septembre..	I...	166,2	833,8	160,0	146,2	13,8
12 septembre.	II..	319,4	680,6	286,5	276,3	10,2
Expér. antér^{res}	III.	260,2	739,8	236,8	225,1	11,7
	IV.	277,5	722,5	251,4	240,0	11,4
Moyennes...		255,8	744,2	233,7	221,9	11,8

En moyenne, 1000 de lait de beurre contiendraient 15,8 de beurre sec.

Pour arriver à préciser la perte éprouvée en beurre pendant le barattage de la crème, et pour rapporter cette perte

à 1000 de lait, il faudrait savoir quelles ont été les quantités de crème fournies par le lait. C'est ce que l'on ignore. Voici néanmoins quelques données qui malheureusement ne se rapportent pas toutes aux résultats des observations précédentes. Rien, d'ailleurs, de plus différent que le rendement du lait en crème.

Ainsi, 1000 de lait fourniraient :

D'après Rudolf (André)........	125 de crème.
D'après Veit..................	134 »
J'ai eu, dans une expérience....	156 »
Dans une autre expérience......	383 »

Il n'est pas possible d'appliquer à ces nombres les rendements en beurre inscrits au tableau. Voici les détails des deux expériences antérieures.

De 100 kilogrammes de lait, j'ai eu :

	kil
Crème...................	15,60
Fromage blanc pressé......	8,93
Petit-lait..............	75,47
	100,00

Les 15kil,6 de crème ont fourni :

	kil
Beurre en motte..........	3,33
Lait de beurre..........	12,27
	15,60

1000 de lait auraient rendu :

Beurre en motte..............................	33,3
Dans le lait il y avait : beurre en motte............	45,5 (1)
Beurre resté dans le petit-lait et dans le lait de beurre	12,2

Écrémage du lait. — Dans une jatte de terre vernissée, de forme un peu conique, on a mis :

	kil
Lait...........................	5,650

(1) 3,94 de beurre sec pour 100 de lait.

D'autre part........	kil 5,650

Vingt-quatre heures après, on a enlevé :

Crème..........................	0,572
Par différence, lait écrémé..........	5,078

Dans 100 de lait on avait dosé :

Beurre sec.... 3,63 = beurre en motte.... 4,20

Dans 100 de lait écrémé :

Beurre sec.... 0,31 = beurre en motte.... 0,36

Dans les 5^{kil},650 de lait, il y avait : beurre..................	gr 205,10	
Dans les 5^{kil},078 de lait écrémé : beurre....	15,74	
Beurre passé dans la crème : beurre sec................	189,36	= en motte 218^{gr},91

1000 de lait ont fourni.... 101,2 de crème.
1000 de crème contenaient 382,7 de beurre en motte.

En définitive, sous le rapport de l'obtention du beurre, il n'y aurait pas une grande différence entre le rendement du lait et le rendement de la crème venant du même lait. Dans les deux cas, le quart, à peu près, du beurre échappe à l'agglomération. Il semblerait donc que lorsque les globules butyreux n'entrent plus que pour un centième dans le lait, il devient, sinon impossible, du moins très-difficile de les réunir, de les souder les uns aux autres par l'agitation, aussi violente qu'elle soit. Cependant, une expérience que j'ai faite récemment tendrait à faire présumer qu'il n'en est pas ainsi, et que la résistance des globules disséminés dans le lait baratté tient moins à leur isolement qu'à la consistance, à la viscosité du liquide dans lequel ils flottent.

J'ai constitué un mélange ne renfermant pas plus de globules gras que le lait baratté, en ajoutant à 2 litres de

lait 4 litres d'eau. Amené à la température de 18 degrés, ce lait coupé fut baratté. En dix minutes, le grain était formé ; en douze minutes, le beurre en motte fut rassemblé, lavé et pressuré : il pesait 42 grammes. Contrairement à ma prévision, le barattage avait facilement et promptement rassemblé les globules dispersés, tout aussi éloignés les uns des autres qu'ils le sont généralement dans le lait baratté, où il est impossible de les réunir.

On a dosé le beurre dans le lait coupé et baratté ; 100 centimètres cubes ont donné : beurre sec, $0^{gr},25$; mais comme, dans 100 centimètres cubes de lait coupé, il n'entrait réellement que $33^{cc},33$ de lait pur, il en résulte que les $0^{gr},25$ de beurre appartenaient à ce volume de lait ; de sorte que, après le barattage, le lait contenait encore par litre $7^{gr},5$ de beurre sec. La densité du lait à 15 degrés étant 1031, on a pour 1000 parties, en poids : beurre sec, 7,27, proportion inférieure à la moyenne 9,2 déduite des vingt barattages de lait opérés dans le cours de ces recherches. La différence n'est pas bien grande, mais ce que cette expérience présente de curieux, c'est que du lait dilué au point de l'amener à avoir une teneur en beurre semblable à celle du lait baratté donne encore du beurre. On peut alors se demander si, en ajoutant de l'eau à du lait baratté duquel l'agitation n'extrait plus rien, on en obtiendrait un *regain* de beurre. Entre du lait baratté et du lait coupé renfermant la même proportion de matières grasses, il y a toutefois cette différence que le lait coupé contient moins de caséum, de lactine ; c'est par le fait un liquide moins dense, moins visqueux que le lait, et c'est sans doute cette circonstance qui favorise l'agglomération des globules butyreux.

Le barattage direct du lait doit néanmoins, selon moi, être préféré au barattage de la crème, parce qu'en l'exécutant on est à l'abri des accidents de l'écrémage : une coagulation trop rapide du caséum, la moisissure, l'acidité ; et

quoique l'on dépense plus de force pour baratter le lait que pour baratter la crème dont le volume n'en est guère que le neuvième, il y a compensation en ce que l'on est dispensé de soins assez minutieux et de la perte de temps exigés pour l'écrémage. Enfin, il est certain que le beurre tiré directement du lait est généralement d'une qualité supérieure au beurre fourni par la crème, surtout, comme cela a lieu fréquemment dans les petites fermes, par de la crème conservée pendant quelques jours.

Dans une autre série d'expériences, je me suis proposé de rechercher si, comme on l'a prétendu, il est possible d'accroître la richesse butyreuse du lait, en faisant intervenir certains aliments dans la ration de la vache.

DEUXIÈME PARTIE.

PREMIÈRE SÉRIE.

Deux vaches ont été placées dans des stalles disposées de manière que l'on pût savoir exactement le foin qu'elles consommaient en vingt-quatre heures; le foin était pesé à 6 heures du matin, mis dans un râtelier, et, le lendemain, à la même heure, on pesait ce qui en restait.

La vache blanche, le 4 juillet 1858, pesait 565 kilogrammes. Elle avait vêlé, pour la quatrième fois, le 21 février.

I. *Ration formée uniquement de foin.*

Dates.	Foin consommé.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil
4 juillet.......	12,0	»	»	»
5 »	13,2	»	»	»
6 »	15,0	4,05	4,04	8,09
7 »	11,0	»	»	»
8 »	14,0	4,05	4,17	8,22
	65,2		Moyenne...	8,22
Par jour......	13,07			

Le lait du 8 juillet a été analysé.

		Traite.		
		Matin.	Soir.	Moyenne.
Densité à 15 degrés..		1031,5	1031,5	1031,5
Composition.	Beurre......	3,51	3,69	3,60
	Lactine......	5,18	5,01	5,10
	Caséum, albumine......	3,59	3,49	3,54
	Substances minérales....	0,62	0,68	0,65
	Matières sèches	12,90	12,87	12,89
	Eau.........	87,10	87,13	87,11
		100,00	100,00	100,00

II. *Addition du tourteau de colza à la ration de foin.*

Le tourteau moulu était délayé dans de l'eau, avec une légère addition de sel. On en donnait deux fois par jour.

	Consommation.		Lait.		
Dates.	Foin.	Tourteaux.	Matin.	Soir.	Total.
	kil	kil			
9 juillet......	14,5	2,0	»	»	»
10 »	14,0	1,0	»	»	»
11 »	15,0	1,0	»	»	»
12 »	15,0	2,0	»	»	»
13 »	14,0	1,0	»	»	»
14 »	10,0	2,0	»	»	»
15 »	10,0	1,5	»	»	»
16 »	14,5	2,0	4kil,70	4kil,65	9kil,35
	107,0	12,5			
Par jour....	13,37	1,56			

		Traite. Matin.	Soir.
Densité du lait à 15 degrés		1031	
Composition.	Beurre	3,34	»
	Lactine	4,92	4,86
	Caséum, albumine	3,51	»
	Substances minérales	0,62	»
	Matières sèches	12,39	»
	Eau	87,61	»
		100,00	

Sous l'influence du tourteau ajouté à la ration de foin, la production du lait a sensiblement augmenté, mais la composition est restée à très-peu près la même. Le tourteau, malgré les 80 à 160 grammes d'huile qu'il introduisait chaque jour dans la nourriture de la vache, n'a pas accru la proportion de beurre dans le lait.

III. *Addition de farine de féverole à la ration de foin.*

La farine, délayée dans 8 litres d'eau tiède, avec 35 grammes de sel, était donnée en trois fois : 6 heures du matin, midi et 6 heures du soir.

Dates.	Foin.	Farine.	Lait. Matin.	Soir.	Total.
	kil	kil	kil	kil	kil
17 juillet	14,0	3,3			
18 »	10,85	3,2	5,30	5,15	10,45
19 »	10,85	3,3	5,25	5,00	10,25
20 »	15,0	3,3	5,50	4,80	10,30
21 »	15,0	1,1	»	»	»
22 »	15,0	1,1	4,75	4,90	9,65
23 »	15,0	1,1	5,10	5,00	10,10
24 »	15,0	1,1	4,75	4,60	9,35
25 »	15,0	1,1	5,30	4,55	9,85
26 »	15,0	1,5	4,80	4,80	9,60
	140,7	20,1		Moyenne...	9,97
Par jour..	14,07	2,01			

	Lait du matin.		
	20 juillet.	21 juillet.	Moyenne.
Densité à 15°.	1032,5	1031,0	1031,7
Beurre......	3,29	3,49	3,39
Lactine......	5,30	4,93	5,10
Caséum, albumine.....	3,14	2,84	2,99
Substances minérales....	0,62	0,62	0,62
Matières sèches......	12,35	11,88	12,10
Eau...... ..	87,65	88,12	87,90

La farine de féveròles, ajoutée à la ration de foin, aurait eu pour effet d'augmenter un peu la production, sans modifier la composition du lait.

IV. *Ration formée de foin seul.*

Pour voir si réellement l'augmentation de la sécrétion du lait, constatée dans les expériences II et III, dépendait des additions du tourteau et des féveroles à la ration, la vache a été remise au régime du foin.

	Foin.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil
27 juillet.......	15,0	4,75	4,60	9,35
28 »	15,0	4,85	4,50	9,35
29 »	15,0	4,60	4,35	8,95
30 »	15,0	4,35	4,65	9,00
31 »	15,0	4,50	4,50	9,00
1er août	15,0	4,10	»	»
2 »	12,5	4,40	4,10	8,50
3 »	12,5	4,00	4,20	8,20
4 »	12,5	4,40	4,10	8,50
5 »	15,0	3,85	4,10	7,95
6 »	12,5	4,10	4,50	8,60
	155,0		Moyenne...	8,74
Par jour........	14,09			

Le lait du 1er août au matin a été analysé.

Densité à 15 degrés............ 1031,2

Beurre.....................	3,66
Lactine.....................	5,11
Caséine, albumine..............	3,40
Substances minérales...........	0,65
Matières sèches................	12,82
Eau......................	87,18
	100,00

Le lait a évidemment diminué, comme on devait s'y attendre, puisque, par le fait, la ration était moins nutritive. Cependant toute la différence ne saurait être attribuée à la suppression du tourteau et des féveroles. La diminution tient en partie à ce que l'on pourrait nommer l'*âge de la traite*, le temps écoulé depuis le vêlage. En effet, le rendement d'une vache laitière qui a été saillie baisse graduellement jusqu'à l'époque où elle fera son veau, bien que la ration reste la même.

V. *Régime vert.*

La vache a été rationnée à discrétion avec du trèfle vert fauché vingt-quatre heures avant d'être mis dans le râtelier.

	Fourrage consommé.		Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
			kil	kil	kil
7 août...	Herbe...	57kil	4,80	4,10	8,90
8 »...	Trèfle...	44	4,50	4,30	8,80
9 »...	» ...	45	4,60	4,70	9,30
10 »..	» ...	51	4,72	4,55	9,27
11 »...	» ...	52	5,00	4,70	9,70
12 »...	» ...	54	4,15	4,65	8,80
13 »...	» ...	20 (*)	4,10	4,00	8,10
		323		Moyenne...	8,98
Par jour...........		46			

(1) La vache à laissé 34 kilogrammes de fourrages sur 54 qu'on avait mis dans le râtelier.

Il y a eu accroissement dans la production du lait.

VI. *Ration de foin.*

La vache a été mise au foin.

	Foin.	Lait. Matin.	Soir.	Total.
		kil	kil	kil
14 août.....	15kil	3,70	3,85	7,55
15 »	15	4,10	4,20	8,30
16 »	15	3,80	3,75	7,55
17 »	15	3,70	3,90	7,60
18 »	15	4,00	3,75	7,75
19 »	15	3,75	3,75	7,50
20 »	15	3,90	3,70	7,60
21 »	15	3,65	3,50	7,15
22 »	15	3,75	3,70	7,45
23 »	15	4,00	3,80	7,80
24 »	15	3,60	3,85	7,45
25 »	15	3,75	3,70	7,45
Par jour.....	15		Moyenne...	7,63

On a analysé le lait trait le 20 août au matin.

Densité à 15 degrés.............	1031,0	
Beurre.........................		3,72
Lactine........................		5,12
Caséum, albumine.............		3,26
Substances minérales		0,65
Matières sèches................		12,75
Eau..........................		87,25
		100,00

Cette composition ne diffère pas sensiblement de celle les laits analysés antérieurement. Il y a eu une baisse dans a sécrétion lactée assez prononcée pour qu'on ne puisse pas attribuer uniquement à l'âge de la traite.

VII. *Addition de farine de froment à la ration de foin.*

La farine a été donnée en breuvage, 1 kilogramme de farine délayée dans 4 litres d'eau.

	Foin.	Farine.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil		kil	kil	kil
26 août.....	11,7	2kil	3,35	3,50	6,85
27 »	15,0	3	4,10	4,20	8,30
28 »	7,5	3	4,65	4,50	9,10
29 »	12,0	3	4,65	4,50	9,10
30 »	12,0	3	4,55	4,00	8,55
31 »	14,0	3	4,50	4,00	8,50
1er septembre.	15,0	3	4,25	4,00	8,25
	87,2	20		Moyenne....	8,38
Par jour.....	12,46	2,86			

On a analysé le lait trait le 1er septembre au matin.

Densité à 15 degrés...........	1032,6	
Beurre....................		3,30
Lactine...................		5,11
Caséum, albumine............		3,94
Substances minérales..........		0,58
Matières sèches..............		12,93
Eau......................		87,07
		100,00

La sécrétion lactée a augmenté très-notablement par l'addition de la farine à la ration de foin. La composition du lait n'a pas été modifiée.

VIII. *Ration de foin.*

On a jugé convenable de remettre la vache au régime du

foin seul pour constater si, dans l'expérience V, l'augmentation du lait était due à l'influence de la farine.

	Foin.	Lait. Matin.	Soir.	Total.
	kil	kil	kil	kil
2 septembre ...	15	4,05	3,90	7,95
3 » ...	15	4,00	3,80	7,80
4 »	12,7	4,00	3,48	7,48
5 » ...	11,0	4,20	3,48	7,68
	53,7		Moyenne....	7,73
Par jour...... .	13,42			

On a analysé le lait trait le 5 septembre au matin.

Densité à 15 degrés...............	1030,0
Beurre........................	3,96
Lactine.......................	5,46
Caséum, albumine..............	3,13
Substances minérales...........	0,60
Matières sèches................	13,15
Eau...........................	86,85
	100,00

Le rendement en lait a diminué. La composition est restée à peu près dans les limites constatées dans l'expérience V. Il y a cependant un léger accroissement dans la proportion de beurre.

IX. *Graine de lin ajoutée à la ration de foin.*

Cette expérience a été faite pour savoir si une substance riche en matière grasse augmenterait la proportion de beurre dans le lait.

La graine de lin, broyée, a été délayée d'abord dans de l'eau bouillante. Ensuite on a ajouté de l'eau froide pour ramener à la température de 30 à 35 degrés. Le breuvage

consistait en 1 partie de graine et 2 parties d'eau. La vache en recevait deux fois par jour, le matin et le soir; avec chaque kilogramme de graine elle prenait ainsi 2 litres d'eau.

	Foin.	Graine de lin.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil	kil
6 septembre...	11,0	1	3,70	3,40	7,10
7 » ...	11,0	2	3,50	3,40	6,90
8 » ...	11,0	2	3,40	3,50	6,90
9 » ...	12,0	2	3,25	3,35	6,60
10 » ...	10,5	2	3,50	3,35	6,85
11 » ...	10,5	2	3,40	3,30	6,70
	66,0	11	Moyenne....		6,84
Par jour......	11,0	1,83			

Le lait trait le 11 septembre au matin a été analysé.

Densité à 15 degrés..........	1031,6
Beurre.............	4,01
Lactine...........	5,25
Caséum, albumine....	3,45
Substances minérales..	0,62
Matières sèches......	13,33
Eau...............	86,67
	100,00

La vache au régime dans lequel il entrait de la graine de lin a mangé moins de foin. La composition du lait ne diffère pas de celle du lait obtenu dans l'expérience VI; et il est remarquable que la proportion de beurre n'ait pas augmenté, quoique dans 1^{kil},83 de graine consommée chaque jour par la vache il y ait 300 à 400 grammes d'huile.

La sécrétion du lait a diminué. Serait-ce parce que 1^{kil},83 de graine ne nourrissaient pas autant que les 4 kilogrammes de foin que la vache laissait dans le râtelier? ou

bien cette diminution est-elle la conséquence de l'âge de la traite?

X. *Ration de foin.*

Pour s'assurer si la diminution dans le rendement, reconnue dans l'expérience VIII, dépendait de l'âge de la traite, on a remis la vache au régime du foin.

	Foin.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil
12 septembre....	12,5	3,65	3,100	6,75
13 »	12,5	3,10	3,15	6,25
14 »	12,5	3,20	3,10	6,30
15 »	12,5	3,45	3,10	6,55
16 »	12,5	3,20	2,45	5,65
17 »	12,5	3,10	2,95	6,05
Par jour.....	12,5		Moyenne...	6,26

Le rendement a continué à baisser.

Le 30 septembre, la vache a fourni $6^{lit},50$ de lait, en consommant la même quantité de foin.

Le 3 octobre, le lait a été analysé.

Densité à 15 degrés.........	1031,0	
Beurre....................		3,80
Lactine....................		4,74
Caséum, albumine..........		3,89
Substances minérales.........		0,65
Matières sèches............		13,08
Eau......................		86,92
		100,00

La vache avait fait son veau le 21 février, c'est-à-dire depuis deux cent vingt-cinq jours; comme une vache porte pendant environ quarante semaines, elle devait vêler vers le 27 novembre. On approchait donc de l'époque du part. Aussi le lait continuait-il à diminuer. Il était intéressant

d'examiner si la constitution du lait serait modifiée par cette circonstance.

On a, par conséquent, soumis à l'analyse le lait d'une vache de la même race, qui devait vêler dans un mois. La ration était du trèfle vert : on n'en obtenait plus que 2 litres de lait par vingt-quatre heures.

Densité à 15 degrés	1031,6
Beurre	5,47
Lactine	5,41
Caséum, albumine	3,74
Substances minérales	0,85
Matières sèches	15,47
Eau	84,53
	100,00

On a aussi analysé le lait pris quelques jours avant la parturition. La vache d'où il provenait était à peu près *tarie*, c'est à peine si, en vingt-quatre heures, elle en donnait 1 litre.

C'était une race de la montagne, petite, osseuse, mais excellente laitière.

Densité à 15 degrés	1028,6
Beurre	6,20
Lactine	2,89
Caséum, albumine	5,31
Substances minérales	1,00
Matières sèches	15,40
Eau	84,60
	100,00

Ces deux laits avaient cela de commun, qu'ils contenaient de fortes proportions de beurre.

L'âge de la traite apporte une assez grande incertitude dans les recherches sur l'influence de l'alimentation sur la sécrétion lactée. J'ai fait autrefois des observations sur la

diminution du lait rendu par une vache saillie, à mesure qu'augmentait le temps écoulé depuis le part. Je me bornerai à rappeler ici un de ces résultats.

	Lait mesuré.	
1er mois après le vêlage (2 juin)......	280 lit	Par jour.. 10 lit
2e mois » »	310	» 10
3e mois » »	310	» 10
4e mois » »	292	» 9,7
5e mois » »	304	» 9,8
6e mois » »	229	» 7,6
7e mois » »	204	» 6,6
8e mois » »	191	» 6,2
9e mois » »	165	» 5,9
10e mois » »	90	» 2,9
11e mois » (avril, 20 jours)	20	» 1,0

DEUXIÈME SÉRIE.

On a fait une deuxième série d'expériences sur une vache noire, de la race de Fribourg, pesant 538 kilogrammes.

Cette vache avait fait son veau le 14 juin à minuit. A 5 heures du matin, on l'a traite; elle a donné environ 6 litres de lait, ou plutôt de colostrum d'un blanc jaunâtre. Après l'avoir bien mélangé, on en a pris un échantillon pour l'analyse. Ce colostrum s'est coagulé à la chaleur du bain-marie. La vache recevait des remoulages.

Densité à 15 degrés.......... 1051,8

Beurre....................	2,78
Lactine....................	2,77
Albumine, caséum..........	14,35
Substances minérales........	0,85
Matières sèches............	20,75
Eau........................	79,25
	100,00

Le 15 juin, à 5 heures du matin, la vache a donné 3 litres de lait ayant encore l'aspect du colostrum, moins coloré cependant, et d'une densité de 1034,8 à 15 degrés; on a trouvé par l'analyse :

Beurre	3,60
Lactine	4,34
Albumine, caséum	5,49
Substances minérales	0,80
Matières sèches	14,23
Eau	85,77

Le 16 juin, à 5 heures du matin, la vache a donné 5 lit,50 de lait ayant à peu près l'aspect normal.

Densité à 15 degrés 1033,9

Beurre	3,38
Lactine	4,34
Caséum, albumine	5,06
Substances minérales	0,77
Matières sèches	13,55
Eau	86,45
	100,00

Au bain-marie, il y a eu une légère coagulation, mais le liquide ne s'est pas pris en masse.

Les observations ont été commencées le 24 juillet :

XI. *Ration de foin.*

	Foin.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil
24 juillet	15	6,80	7,10	13,80
25 »	15	7,20	6,70	13,90
26 »	15	7,10	6,95	14,05
27 »	15	7,15	7,30	14,45
28 »	15	7,45	6,80	14,20
29 »	15	7,30	6,80	14,10
30 »	15	7,35	6,90	14,25
Par jour	15		Moyenne	14,12

Le lait trait le 30 juillet au matin a été analysé.

Densité à 15 degrés.........	1032,2	
Beurre..................		3,42
Lactine..................		4,85
Caséum, albumine..........		3,02
Substances minérales........		0,69
Matières sèches............		11,98
Eau....................		88,02
		100,00

XII. *Addition d'orge à la ration de foin.*

L'orge a été donnée, matin et soir, en farine que l'on délayait dans 4 parties d'eau. La vache, en prenant en breuvage 1 ou 2 kilogrammes d'orge, buvait ainsi 4 à 8 litres d'eau.

	Foin.	Orge moulue.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil	kil
31 juillet.......	15	2	7,10	7,15	14,25
1er août.........	15	2	6,80	6,80	13,60
2 »	14,5	2	7,30	7,00	14,30
3 »	15	2	7,10	6,20	13,30
4 »	15	2	7,00	7,70	14,70
5 »	11	1	6,40	6,70	13,10
	85,5	11		Moyenne..	13,88
Par jour....	14,25	1,83			

Le lait du 5 août a été analysé.

	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Moyenne.
Densité à 15 degrés.	1029,7	1028,7	
Beurre.............	4,90	4,92	4,91
Lactine.............	4,86	4,92	4,89
Caséum, albumine....	2,74	2,87	2,80
Substances minérales..	0,80	0,80	0,80
Matières sèches......	13,30	13,51	13,40
Eau...............	86,70	86,49	86,60
	100,00	100,00	100,00

Le rendement en lait est resté à peu près ce qu'il était dans l'expérience X. Les analyses indiqueraient une très-notable augmentation dans la proportion de beurre.

La vache a été saillie le 5 août.

XIII. *Ration de trèfle vert.*

Suivant un usage adopté en vue de diminuer les chances de météorisation, le trèfle n'était mis dans le râtelier qu'après avoir passé vingt-quatre heures dans le *füttergang*. Il est alors moins aqueux. C'est à cet état qu'on le pesait.

	Trèfle.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil
6 août	60	6,60	6,90	13,50
7 »	61	7,50	7,10	14,60
8 »	52,5	7,40	6,60	14,00
9 »	52,5	7,30	7,30	14,60
10 »	51	6,90	7,30	14,20
11 »	52	7,10	7,60	14,70
12 »	54	7,00	7,10	14,10
13 »	53	6,00	6,70	12,70
14 »	47	5,70	6,36	12,06
	483		Moyenne....	13,83
Par jour....	53,67			

Le lait trait le 14 août au matin a été analysé.

Densité à 15 degrés...... 1029,5.

Beurre	5,06
Lactine....................	5,22
Caséum, albumine............	2,71
Substances minérales..........	0,70
Matières sèches..............	13,69
Eau.......................	86,31
	100,00

Le rendement n'a pas plus changé que la composition. Une forte proportion de beurre que l'on n'aurait pas manqué d'attribuer au régime du vert, si l'on n'eût pas trouvé la même richesse en beurre dans le lait de l'expérience XII, alors que la vache était rationnée avec du foin et de l'orge moulue.

XIV. *Ration de foin.*

La vache a été mise au régime du foin. On lui en donnait 15 kilogrammes toutes les vingt-quatre heures ; elle l'a mangé sans en laisser dans le râtelier.

		Lait.		
	Foin.	Matin.	Soir.	Total.
	kil	kil	kil	kil
15 août	15	7,30	6,35	13,65
16 »	15	7,30	6,30	13,60
17 »	15	6,10	6,55	12,65
18 »	15	6,50	6,20	12,70
19 »	15	6,75	6,00	12,75
20 »	15	5,50	5,60	11,10
21 »	15	6,25	5,45	11,65
22 »	15	5,45	6,40	11,85
23 »	15	5,50	6,00	11,50
Par jour...	15		Moyenne...	12,38

On a analysé le lait du 20 août au matin.

Densité à 15 degrés....... 1030,0.

Beurre	3,74
Lactine....................	5,12
Caséum, albumine...........	2,48
Substances minérales.........	0,70
Matières sèches..............	12,04
Eau........................	87,96
	100,90

Il y a eu une forte diminution dans la sécrétion et dans la proportion de beurre.

XV. *Addition de la mélasse à la ration de foin.*

Certaines idées théoriques ont conduit M. Chossat à penser que le sucre favorise la production de la graisse dans l'organisme des animaux. Les travaux de l'un de mes élèves, Letellier, ont montré qu'en se plaçant dans les mêmes conditions que celles où avait observé M. Chossat, le sucre ne produit pas de matières grasses (1). C'est pour savoir si le sucre augmenterait la proportion de beurre dans le lait qu'on en a introduit dans la ration de la vache. La mélasse de sucre de canne, de très-bon goût, a été donnée diluée dans quatre fois son poids d'eau; de sorte qu'en en prenant 1 kilogramme la vache buvait 4 litres de ce liquide. Chaque jour on mettait dans le râtelier 15 kilogrammes de foin; comme on l'a toujours fait, on pesait ce qui restait à la fin de la journée.

	Foin.	Mélasse.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil	kil
24 août	15,0	1	6,10	6,20	12,30
25 »	15,0	1	6,03	5,60	11,63
26 »	13,2	1	5,35	5,30	10,65
27 »	13,5	2	6,15	5,80	11,95
28 »	12,5	3	6,15	6,15	12,30
29 »	13,0	3	5,70	6,15	11,85
30 »	13,0	3	6,05	5,50	11,55
31 »	14,0	3	5,59	5,50	11,09
	109,2	17		Moyenne...	11,67
Par jour...	13,65	2,125			

Le lait du 31 août au matin a été analysé. On a voulu, en exécutant cette analyse, constater la richesse en matière grasse aux diverses périodes d'une même traite. Pour

(1) Letellier, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série.

atteindre ce but, on a recueilli successivement et séparément le lait à mesure qu'il sortait du pis.

La première prise a pesé......	398 gr
La deuxième...............	628
La troisième...............	1295
La quatrième..............	1390
La cinquième..............	1565
La sixième................	315
Poids de la traite...	5591

Le lait de chaque prise a été analysé.

	1re	2e	3e	4e	5e	6e
Beurre.............	1,70	1,76	2,10	2,54	3,14	4,08
Lactine............	5,13	5,14	5,11	5,15	4,98	4,98
Caséum, albumine...	2,94	3,32	3,00	2,99	2,81	2,91
Substances minérales.	0,70	0,53	0,64	0,55	0,70	0,70
Matières fixes.......	10,47	10,75	10,85	11,23	11,63	12,67
Eau...............	89,53	89,25	89,15	88,77	88,37	87,33
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Densité à 15 degrés..	1033,9	1032,9	1032,5	1032,0	1031,2	1030,1

	Poids des prises.	Beurre.	Lactine.	Caséum.	Substances minérales.
	gr	gr	gr	gr	gr
1re prise..	398	6,766	20,417	11,701	2,786
2e prise..	628	11,053	32,279	23,050	3,348
3e prise..	1295	27,195	66,174	38,850	8,288
4e prise..	1390	35,306	71,583	41,561	7,645
5e prise..	1565	49,141	77,937	43,977	10,955
6e prise..	315	12,852	15,687	9,167	2,205
Total...	5591	142,313	284,079	168,306	35,227

On en déduit pour la composition moyenne du lait de la traite du 31 août au matin :

Beurre.................	2,55
Lactine.................	5,08
Caséum, albumine.........	3,01
Substances minérales.......	0.63
Matières fixes............	11,27
Eau....................	88,73
	100,00

Ainsi qu'on le savait déjà par les analyses du lait d'ânesse et du lait de vache faites par M. Peligot et par M. Reiset, le lait est bien plus riche en beurre à la fin d'une traite qu'au commencement.

Par la ration où la mélasse est intervenue, le rendement en lait a baissé d'à peu près 1 kilogramme par jour. La question de savoir si cette baisse est due à l'âge de la traite et non au régime se reproduit toujours; mais la richesse en beurre a notablement diminué sous l'influence de la mélasse, bien que dans les 2^{kil},125 de ce sirop, pris chaque jour, il entrait probablement 1^{kil},70 de sucre, ce que peuvent contenir 22 kilogrammes de betteraves. Au reste, depuis longtemps nous nous sommes aperçu dans la pratique que la betterave, malgré sa richesse saccharine, ne pousse pas à la production du beurre quand on la fait entrer en forte proportion dans le régime de la vacherie.

La vache a pris avec avidité la boisson sucrée, et, par la consistance de ses excréments, on a pu s'assurer que la mélasse, même à la dose de 3 kilogrammes, n'avait pas exercé une action laxative; néanmoins l'appétit de la vache pour le foin a diminué : il est resté dans le râtelier, toutes les vingt-quatre heures, 1^{kil},6 de ce fourrage.

XVI. *Ration de foin.*

La vache a été mise au régime du foin.

	Foin.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil
1er septembre	14	5,65	5,90	11,55
2 »	15	5,85	5,60	11,45
3 »	15	5,60	6,10	11,70
4 »	13,7	5,80	5,60	11,40
5 »	12,3	5,80	5,10	10,90
	70,0	Moyenne...		11,40
Par jour...	14,0			

Le lait du 5 septembre au matin a été analysé.

Densité à 15 degrés........ 1031,0.

Beurre....................	3,08
Lactine...................	5,45
Caséum, albumine.........	2,91
Substances minérales......	0,64
Matières sèches............	12,08
Eau.......................	87,92
	100,00

Le rendement est resté ce qu'il était dans la dernière expérience. Le lait contenait un peu plus de beurre.

XVII. *Addition de la graine de lin à la ration de foin.*

Comme dans l'expérience IX, faite avec la vache blanche, on s'est proposé de rechercher si un aliment très-riche en principes gras déterminerait un accroissement de beurre dans le lait. La graine de lin broyée a été donnée en breuvage deux fois par jour. En consommant 1 kilogramme de farine de lin, la vache prenait 2 litres d'eau.

	Foin.	Graine de lin.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil	kil
6 septembre....	12,5	1	5,10	5,70	10,80
7 »	11,0	2	4,80	4,40	9,20
8 »	12,0	2	4,90	5,10	10,00
9 »	12,0	2	5,00	5,00	10,00
10 »	10,5	2	4,95	4,70	9,65
11 »	10,5	2	5,45	4,70	10,15
	68,5	11	Moyenne...		9,97
Par jour...	11,48	1,83			

Le lait du 11 septembre au matin a été analysé.

Densité à 15 degrés..........	1029,5.
Beurre..................	3,84
Lactine..................	4,86
Caséum, albumine.........	2,98
Substances minérales......	0,69
Matières fixes............	12,37
Eau......................	87,63
	100,00

Le rendement a continué à baisser. La proportion de beurre dans 100 de lait est montée de 3,08 à 3,84 ; néanmoins, cette dose ne dépasse pas la proportion normale, quoique, chaque jour, dans la ration, il entrât près de 400 grammes d'huile de lin.

Sous ce régime, la vache a consommé moins de foin.

XVIII. *Ration de foin.*

Pour savoir si la diminution d'un dixième dans le rendement en lait que l'on venait de constater dépendait du régime dans lequel il était entré une graine oléagineuse, régime ayant pour effet de réduire la consommation du foin, ou si cette diminution de rendement était simplement une conséquence de l'âge de la traite, la vache a été de nouveau rationnée avec du foin seulement, toujours donné à discrétion.

	Foin.	Lait. Matin.	Lait. Soir.	Lait. Total.
	kil	kil	kil	kil
12 septembre.........	12,5	5,25	4,30	9,55
13 »	12,5	4,40	4,65	9,05
14 »	12,0	4,45	4,85	9,30
15 »	13,0	4,20	4,60	8,80
16 »	13,0	4,95	4,20	9,15
17 »	12,0	4,60	4,35	8,95
	75,0	Moyenne...		9,13
Par jour...	12,5			

Le lait du 17 septembre au matin a été analysé.

Densité à 15 degrés........ 1031,0.

Beurre	3,74
Lactine..................	4,97
Caséum, albumine.........	2,80
Substances minérales......	0,69
Matières sèches...........	12,20
Eau......................	87,80
	100,00

Le rendement a continué à baisser, si on le compare à celui de l'expérience précédente. La composition du lait n'a pas varié notablement. La proportion de beurre, qui était de 3,84, est devenue 3,74.

La vache a mangé par jour 1 kilogramme de foin en plus qu'elle n'en consommait dans l'expérience XVI.

J'ai réuni dans un tableau les résultats constatés dans le cours de ces recherches, en mettant en regard de la production du lait, l'âge de la traite, le temps écoulé depuis l'époque à laquelle la vache avait vêlé.

EXPÉRIENCES	ALIMENTS consommés par jour.	COMPOSITION DU LAIT.						LAIT obtenu en 24 h.	AGE de la traite
		BEURRE	LACTINE.	CASÉUM ALBUMINE.	SUBSTANCES minérales.	MATIÈRES sèches.	EAU.		
	VACHE BLANCHE.								
	kil							kil	jou
I.	Foin. 13,07	3,60	5,10	3,54	0,65	12,89	87,11	8,22	135
II.	Foin. 13,37								
	Tourteau. . 1,56	3,34	4,92	3,51	0,62	12,39	87,61	9,35	142
III. . . .	Foin. 14,07								
	Féverole. . 2,01	3,39	5,10	2,99	0,62	12,10	87,90	9,97	151
IV. . .	Foin. 14,09	3,66	5,11	3,40	0,65	12,82	87,18	8,74	160
V	Trèfle 46,00	"	"	"	"	"	"	8,98	170
VI. . . .	Foin. 15,00	3,72	5,12	3,26	0,65	12,75	87,25	7,63	180
VII. . .	Foin. 12,46								
	Farine. . . . 2,86	3,30	5,11	3,94	0,58	12,93	87,07	8,38	189
VIII. . .	Foin. 13,42	3,96	5,46	3,13	0,60	13,15	86,85	7,73	195
IX. . . .	Foin. 11,00								
	Lin. 1,83	4,01	5,25	3,45	0,62	13,33	86,67	6,84	201
X.	Foin. 12,50	3,80	4,74	3,89	0,65	13,08	86,92	6,26	206
	VACHE NOIRE.								
	kil								
XI. . . .	Foin. 15,00	3,42	4,85	3,02	0,69	11,98	88,02	14,12	43
XII. . .	Foin. 14,25								
	Orge. 1,83	4,91	4,89	2,80	0,80	12,40	86,60	13,88	47
XIII. .	Trèfle. . . . 53,67	5,06	5,22	2,71	0,70	13,69	86,31	13,83	55
XIV. .	Foin. 15,00	3,74	5,12	2,48	0,70	12,04	87,96	12,38	63
XV. . .	Foin. 13,65								
	Mélasse. . . 2,13	2,55	5,08	3,01	0,63	11,27	88,73	11,67	72
XVI. .	Foin. 14,00	3,08	5,45	2,91	6,64	12,08	87,92	11,40	78
XVII. .	Foin. 11,48								
	Lin. 1,83	3,84	4,86	2,98	0,69	12,37	87,63	9,97	85
XVIII.	Foin. 12,50	3,74	4,97	2,80	0,69	12,20	87,80	9,13	95

Ces analyses confirment ce que j'ai reconnu autrefois dans une suite d'observations faites dans nos étables, à savoir : que la nature des aliments n'exerce pas, comme on l'a prétendu, une influence bien marquée sur la constitution chimique du lait (je ne dis pas sur la qualité, sur la saveur, l'arome) (1). Je reproduirai ici les données qui ont conduit à cette conclusion, en rappelant qu'à l'époque à laquelle elles ont été obtenues on ne dosait pas la lactine aussi exactement qu'on l'a fait depuis.

Composition du lait produit sous l'influence de divers régimes; les vaches étant rationnées avec l'équivalent de 15 kilogrammes de foin (race de Schwitz).

Aliments.	Beurre.	Lactine.	Caséum, albumine et matières minérales.	Matières fixes.	Eau.	Age de la traite.
Foin	4,5	4,7	3,1	12,3	87,7	200 jours.
Foin; trèfle vert	3,5	4,5	3,2	11,2	88,8	24 »
Trèfle vert	5,6	4,2	3,4	13,2	86,8	35 »
Trèfle vert	3,5	5,2	3,9	12,6	87,4	204 »
Foin; pommes de terre	4,8	5,1	3,6	13,5	86,5	176 »
Pommes de terre	4,0	5,9	3,6	13,5	86,5	229 »
Betteraves	4,0	5,3	3,6	12,9	87,1	215 »
Navets	4,2	5,0	3,2	12,4	87,6	207 »
Topinambours	3,5	5,5	3,5	12,5	87,5	290 »

Ces recherches tendent à établir qu'un aliment riche en principes gras n'élève pas perceptiblement la proportion du beurre dans le lait sécrété par la vache qui le consomme. En effet :

La moyenne du beurre contenu dans 100 de lait, produit, sous l'influence d'une ration dans laquelle il n'entrait ni tourteau de colza ni graine de lin, a été 3,71

100 de lait, produit sous l'influence du tourteau, contenaient (II) : beurre.......... 3,34

100 de lait, produit sous l'influence de la graine de lin, contenaient (IX)................ 4,01

100 de lait, produit sous l'influence de la graine de lin, contenaient (XVII)............. 3,84

(1) Boussingault, *Économie rurale*, t. II, p. 522, 2e édit.

La différence en faveur de l'intervention d'un aliment chargé de graisse est bien peu de chose, et, en consultant le tableau, l'on y trouve des laits riches en beurre, sans que la ration mise dans le râtelier ait contenu des tourteaux ou des graines oléagineuses.

Par exemple :

100 de lait, venant d'un régime au foin seul (VIII), renfermaient : beurre 3,96

100 de lait, d'un régime foin et orge (XII), renfermaient : beurre.............. 4,91

100 de lait, d'un régime au trèfle vert (XIII), renfermaient : beurre..... 5,06

Ces proportions de beurre, supérieures à la proportion moyenne, se présentent assez fréquemment dans la lactation, sans que l'on puisse les attribuer à la nature ou à la quantité des aliments consommés par l'animal ; elles se montrent et disparaissent sans causes apparentes. Ce qui frappe dans l'ensemble de ces analyses, toutes exécutées par le même procédé et par le même opérateur, c'est la constance de la proportion de lactine ; cette constance a, je crois, été signalée pour la première fois par M. Poggiale ; depuis que le dosage de ce glucoside a été perfectionné, elle devient de plus en plus manifeste, et on la voit persister, quelles que soient les variations que subissent les proportions de matières grasses ou de substances albuminoïdes. Dans le cours de ce travail, il ne s'est présenté qu'une exception, encore était-ce dans un lait d'une composition véritablement anormale, provenant d'une vache à peu près tarie, puisqu'elle ne rendait plus qu'un litre par jour. Dans 100 de ce lait, trait peu de temps avant le vêlage, on a dosé 2,9 de lactine ; une très-forte proportion de beurre, 6,2, et une proportion non moins forte de principes albuminoïdes, 5,3. C'est seulement dans le co-

lostrum que l'on a rencontré une aussi faible quantité de lactine : 2,8 pour 100, et 4,3 un peu plus tard. Dans le colostrum il y a aussi, comme dans le lait de la vache tarie, de fortes proportions de principes albuminoïdes : 14,4 d'abord, puis plus tard 4,34 pour 100. Il y a toutefois cette différence que dans le colostrum la proportion de beurre est plus faible que dans le lait.

Dans des recherches faites avec précision, quand on a, d'un côté, pesé exactement l'aliment mis dans le râtelier; de l'autre, le lait rendu par la vache, il est possible d'exprimer la relation qui existe entre le fourrage consommé et le lait produit. Ce rapport a de tout temps excité l'intérêt des cultivateurs; mais, il faut bien le reconnaître, les nombres présentés par des observateurs d'ailleurs très-consciencieux sont loin de s'accorder entre eux. Les variations tiennent évidemment à une circonstance que l'on a souvent négligé d'indiquer, l'*âge de la traite*, qui modifie singulièrement le rapport que l'on veut établir.

Dans les expériences que je viens d'exposer, on est arrivé aux résultats que voici :

Sous l'influence de 100 kilogrammes de foin consommé :

Expériences.	Lait obtenu.	Age de la traite.	
XI	94 kilogrammes.	43 jours.	Vache noire.
XIV.....	82 »	63 »	
XVI.....	81 »	78 »	
XVIII	73 »	95 »	
I.........	63 »	135 »	Vache blanche.
IV	62 »	160 »	
VI	51 »	180 »	
VIII......	58 »	195 »	
X........	50 »	206 »	

Ce sont des rapports fort différents de ceux adoptés par les praticiens; ainsi, 100 kilogrammes de foin produiraient :

D'après Veit.........	33	litres de lait.
» Pabst.......	37 à 49	»
» Dailly	30 à 40	»

La moyenne, dans nos étables, a été 45 litres (1); quelques observations portant sur une seule vache ont donné, toujours pour 100 kilogrammes de foin consommé, 40, 45, 58 litres de lait. Le rendement en lait dépend donc de l'âge de la traite. Lorsqu'il s'agit d'une vache que l'on fera saillir, le maximum a lieu après le vêlage, avant que la vache porte; puis il baisse graduellement, à mesure que le fœtus se développe, pour cesser entièrement lors de l'apparition du veau, pesant 50 à 55 kilogrammes; et comme, après le part et durant tout le temps de la gestation, la vache est rationnée avec la même quantité de fourrages, il s'ensuit que, selon que l'on prendra l'époque de l'abondance ou l'époque de la rareté du lait, on trouvera que la sécrétion accomplie sous l'influence d'une consommation de 100 kilogrammes de foin sera plus ou moins forte. Il est aisé de se convaincre qu'il en est ainsi, et, pour le démontrer, je présenterai d'abord les observations faites sur une vache (Formosa), qui avait vêlé le 2 juin. Comme toutes les bêtes de l'étable, sa ration quotidienne était 15 kilogrammes de foin en nature ou en équivalents.

		Lait rendu	
		par jour.	pour 100 kil. de foin.
	lit	lit	lit
En juin.........	380,5	13,6	91
En juillet.......	450,5	14,5	97
En août........	379,5	12,2	81
En septembre....	304,0	10,1	67
En octobre......	187,5	6,0	40
En novembre....	126,0	4,0	27
En décembre....	97,0	3,1	21

(1) Boussingault, *Économie rurale*, t. II, p. 524, 2e édition.

La moyenne du lait rendu par jour, dans le cours de l'année, par des vaches de la même race, soumises au même régime, étant de 6 à 7 litres, il s'ensuit que le lait attribuable à l'influence de 100 kilogrammes de foin sera en moyenne de 40 à 47 litres : c'est ainsi, sans le moindre doute, qu'a été obtenu le rapport exprimé par les praticiens. Voici, au reste, des observations faites sur les deux vaches qui ont fourni le lait dans ces expériences. Chaque traite était reçue dans un baquet jaugé. Les vaches ont été rationnées à raison de 15 kilogrammes de foin, soit en nature, soit en équivalents. Les jaugeages sont donnés par décades.

I. *Vache blanche ayant vêlé le* 21 *février* 1858.

	Lait.	Lait par jour.	Age de la traite.	Lait produit sous l'influence de 100 kil. de foin.
	lit	lit	jours	lit
1er-10 avril......	120,0	12,00	43	80
11-20 »	115,5	11,55		
21-30 »	115,0	11,50		
1er-10 mai......	104,0	10,40	74	69
11-20 »	98,5	9,85		
21-31 »	95,0	9,50		
1er-10 juin......	95,0	9,50	104	63
11-20 »	92,25	9,22		
21-30 »	92,2	9,22		
1er-10 juillet.....	80,5	8,05	135	54
11-20 »	98,2	9,82		
12-31 »	103,5	9,41		
1er-10 août......	85,0	8,50	166	57
11-20 »	81,25	8,12		
21-31 »	86,5	7,86		
1er-10 septembre..	74,5	7,45	196	50
11-20 » ..	55,75	5,57		
21-30 » ..	58,5	5,85		

	Lait.	Lait par jour.	Age de la traite.	Lait produit sous l'influence de 100 kil. de foin.
	lit	lit	jours	lit
1er-10 octobre ...	59,0	5,90	227	39
11-20 » ...	56,0	5,60		
21-31 » ...	54,5	4,95		
1er-10 novembre..	45,0	4,51	257	30
11-20 » ..	41,0	4,10		
21-30 » ..	37,0	3,70		
1er-10 décembre..	34,0	3,40	287	23
11-20 » ..	23,75	2,37		
21-31 » ..	8,75	0,88		
1er-7 janvier 1859.	3,5	0,50	320	3

La vache a vêlé le 20 avril 1859.

II. *Vache noire ayant vêlé le 10 juillet* 1858.

	Lait.	Lait par jour.	Age de la traite.	Lait produit sous l'influence de 100 kil. de foin.
	lit	lit	jours	lit
25-31 juillet.....	102,25	14,61	18	97
1er-10 août......	137,5	13,75		
11-20 »	129,25	12,93		
21-31 »	131,5	11,96	49	80
1er-10 septembre.	107,25	10,73		
11-20 » .	88,25	8,83		
21-30 » .	88,25	8,83	79	59
1er-10 octobre...	86,25	8,63		
11-20 » ...	84,0	8,40		
21-31 » ...	82,5	7,50	110	50
1er-10 novembre..	75,0	7,50		
11-20 » ..	75,25	7,53		
21-30 » ..	76,0	7,60	140	51
1er-10 décembre..	73,75	7,38		
11-20 » ..	75,0	7,50		
21-31 » ..	82,5	7,50	171	50
1er-10 janvier 1859	80,0	8,00		
11-20 »	74,0	7,40		

	Lait.	Lait par jour.	Age de la traite.	Lait produit sous l'influence de 100 kil. de foin.
	lit	lit	jours	lit
20-31 janvier....	71,5	7,15	202	48
1er-10 février....	55,0	5,50		
11-20 »	54,5	5,45		
21-28 »	40,0	5,00	230	33
1er-10 mars.....	50,0	5,00		
11-20 »	49,75	4,98		
21-31 »	50,5	4,59	261	31
1er-10 avril......	37,5	3,75		
11-20 »	30,0	3,00		
21-30 »	15,0	1,50	291	10

La vache a vêlé le 13 juin 1859.

On a pu voir que les aliments ajoutés à la ration normale n'ont pas provoqué une sécrétion du lait plus abondante; cela a tenu à ce que, dans la plupart des cas, la vache, en les acceptant, délaissait une partie des 15 kilogrammes de foin mis à sa disposition; aussi n'était-elle pas toujours mieux nourrie avec la ration mixte, et, l'eût-elle été, que le lait ne serait pas devenu sensiblement plus abondant, parce que, dans la lactation comme dans l'élève et dans l'engraissement, les effets produits sont loin d'être proportionnels aux aliments ajoutés en excès au régime normal, et que, d'ailleurs, dans les expériences qui ont fait le sujet de ce travail, le supplément d'aliments réuni au foin, en vue de modifier la constitution du lait, était toujours donné en faible proportion. Aussi est-il bien reconnu dans la pratique que, sous le rapport pécuniaire, il est rarement avantageux de pousser au delà de certaines limites la production du lait, le développement des animaux, la formation de la graisse.

NOTES POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES COMBINAISONS PHOSPHORÉES DU ZINC;

Par M. B. RENAULT,
Licencié ès Sciences.

Quand on expose dans une cornue, à une violente chaleur, un mélange de 6 parties d'oxyde zincique, 6 d'acide phosphorique et 1 de charbon en poudre, on obtient une masse sublimée d'un blanc argentin et dont la cassure vitreuse est douée de l'éclat métallique. Ce composé a été considéré comme un oxyphosphure de zinc; mais on l'obtient aussi quand on distille dans une cornue de verre lutée un mélange de 2 parties de zinc et de 1 de phosphore: il est vraisemblable que c'est du zinc métallique parfaitement saturé de phosphore. Par ce dernier procédé, il se forme en même temps un sublimé rouge dont la nature n'a point été examinée. D'après Henri Rose, on obtient du phosphure de zinc sous la forme d'une poudre noire insoluble dans l'acide chlorhydrique, en chauffant du chlorure de zinc dans un courant de gaz hydrogène phosphoré. (Berzélius.)

L'objet de cette Note est d'augmenter le nombre des faits connus concernant les combinaisons phosphorées du zinc.

Le zinc paraît jouir, comme beaucoup d'autres métaux, de la propriété de s'unir au phosphore en proportions très-variables; mais ces composés doivent être considérés comme des phosphures de zinc à proportions définies dissoutes dans le métal en excès. Je ne m'en occuperai pas dans cette Note. Ceux que je signalerai ici sont:

1° Un phosphure compacte gris de plomb;

2° Un phosphure cristallin offrant la même composition que le phosphure précédent;

3° Un phosphure également cristallin, mais plus chargé de phosphore;

4° Un phosphure cristallin dont la couleur peut varier du jaune rougeâtre au rouge vermillon;

5° Un phosphure cristallin dont la disposition en aiguilles cristallines, mais d'un aspect métallique, se rapproche beaucoup du précédent.

6° Un phosphure amorphe jaune, beaucoup plus riche en phosphore que tous les précédents.

I. *Phosphure compacte* Zn^3Ph.

Ce phosphure est gris de plomb, se conservant à l'air, mais en perdant de son éclat. Son poids spécifique déterminé à 14 degrés est 4,21; sa fusion s'effectue à une température plus élevée que celle de la fusion du zinc, car il ne s'agglomère que lorsque le verre commence à se ramollir; son point de volatilisation est voisin de son point de fusion.

En fragments, il est attaqué par les acides chlorhydrique et sulfurique (ce dernier étant étendu), avec dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux qui s'enflamme par l'approche d'un corps chauffé à 30 degrés. Si l'on pulvérise le phosphure, les mêmes acides en dégagent de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

L'acide azotique étendu dégage aussi de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; mais quand il est concentré, le phosphore passe complétement à l'état d'acide phosphorique, et les vapeurs produites sont rutilantes.

Chauffé avec des sulfures métalliques qui cèdent plus ou moins facilement leur soufre, comme la galène, le phosphure de zinc est complétement décomposé; il se produit du sulfure de zinc, du plomb métallique et du phosphore qui distille.

Le sulfure de carbone le transforme également en sulfure de zinc.

Mélangé, en poudre fine, avec des substances oxydantes, comme l'azotate de potasse, le chlorate de potasse, etc., il détone par une légère percussion.

Pour faire son analyse, j'ai dissous dans de l'acide azotique un poids connu de phosphure; puis, après avoir évaporé à siccité, je l'ai de nouveau dissous et évaporé.

Le résidu pesé a donné le poids de l'oxygène qui s'était fixé par l'action de l'acide azotique.

Le phosphate de zinc ainsi obtenu, repris par l'acide chlorhydrique et entièrement soluble, a été précipité et redissous dans un excès d'ammoniaque. J'ai dosé l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie, et le zinc, précipité par l'hydrogène sulfuré, à l'état d'oxyde.

Voici le résultat de quelques analyses.

Première analyse.

Poids du phosphure......	gr 0,7012	
Après l'oxydation........	1,044	
Poids du pyrophosphate de magnésie.............	0,5847	correspondant à 0gr,371 d'acide phosphorique.
Poids de l'oxyde de zinc..	0,670	

Ces nombres conduisent à la formule



$Zn^3 Ph.$

La composition en centièmes de ce phosphure est :

Zinc	76,82
Phosphore	23,07

Deuxième analyse.

Poids du phosphure......	gr 0,681	
Après l'oxydation........	1,001	
Poids du pyrophosphate de magnésie............	0,580	correspondant à 0gr,367 d'acide phosphorique.
Poids de l'oxyde de zinc..	0,638	

La composition pour 100 parties de phosphure serait :

Zinc	76,49
Phosphore	23,53

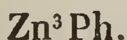
Troisième analyse.

Poids du phosphure	0,320 gr	
Après l'oxydation	0,473	
Poids du pyrophosphate de magnésie	0,2797	correspondant à 0gr,1773 d'acide phosphorique.
Poids de l'oxyde de zinc	0,299	

Pour 100 parties, le phosphure renferme :

Zinc	74,37
Phosphore	24,18

Le phosphure examiné avait donc pour composition


Zn^3Ph.

PRÉPARATION.

Comme *tous les phosphates sont décomposés par le sulfure de zinc en présence du charbon*, on peut préparer ce phosphure en calcinant dans une cornue lutée, à une température atteignant presque le blanc naissant, un mélange de sulfure de zinc, d'un phosphate et de charbon.

Le phosphure qui a servi dans les analyses précédentes avait été préparé en chauffant un mélange de 1 équivalent de phosphate de magnésie $2(MnO)HOPhO^5$, 2 équivalents de sulfure de zinc artificiel et 7 équivalents de carbone.

Pour l'obtenir à l'état compacte, il est nécessaire de condenser le phosphure volatil dans un vase de terre où s'engage le goulot de la cornue. Ce vase doit être d'assez petite dimension et constamment maintenu à une température

rouge. Cette dernière condition s'obtient facilement en engageant ce vase, qui peut être formé de deux creusets emboîtés l'un dans l'autre par leur ouverture, dans les parois mêmes du fourneau.

On peut se servir de ce phosphure pour la préparation de l'hydrogène phosphoré gazeux; il a l'avantage sur le phosphure de chaux de pouvoir être conservé sans altération à l'air quand il est en fragments.

II. *Phosphure cristallisé* Zn^3Ph.

Le phosphure précédent peut être obtenu cristallisé en aiguilles, nombreuses, déliées, enchevêtrées les unes dans les autres, offrant un aspect métallique, mais assez peu prononcé.

Il suffit pour cela de recevoir les vapeurs de phosphure de zinc dans un double creuset de dimensions plus considérables que lorsqu'il s'agit d'obtenir le phosphure compacte, et plus engagé dans l'intérieur du fourneau.

Son état de division en aiguilles très-déliées le rend beaucoup plus altérable que le phosphure compacte; il répand à l'air l'odeur d'hydrogène phosphoré, et les acides l'attaquent avec beaucoup plus de vigueur. Quand on verse de l'acide azotique sur un groupe d'aiguilles, l'oxydation est tellement vive, que le phosphure peut être porté à l'incandescence.

Pour en faire l'analyse, il est nécessaire de répartir le phosphure sur une certaine surface, et de mettre d'emblée un excès d'acide pour éviter un trop grand échauffement.

Plusieurs analyses que j'ai faites de ce corps m'ont conduit à la formule Zn^3Ph. Je n'en rapporterai qu'une.

Poids du phosphure.............	gr 0,263
» de l'acide phosphorique.......	0,1486
» de l'oxyde de zinc...........	0,2483

La composition du phosphure pour 100 parties est :

Zinc.............	75,90
Phosphore........	24,71

Ce qui conduit sensiblement à la formule précédente.

III. *Phosphure cristallisé* $Zn^2 Ph$.

Dans quelques expériences j'ai pu constater, au milieu de la masse d'aiguilles cristallines formant le phosphure dont je viens de parler, des groupes plus brillants beaucoup moins altérables, se dissolvant dans l'acide azotique chaud avec une certaine lenteur. Ce phosphure se conserve à l'air sans éprouver d'altération.

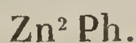
Voici le résultat d'une analyse :

Poids du phosphure	....	$0^{gr},5015$
» de l'acide phosphorique	....	0,3542
» de l'oxyde de zinc	....	0,4293

100 parties de ce phosphure renferment :

Zinc.............	69,16
Phosphore........	30,82

Ce qui correspond à peu près à la formule



$Zn^2 Ph$.

IV. *Phosphures rouges cristallisés.*

Quand on chauffe un phosphate et du sulfure de zinc avec du charbon, il se produit souvent, quand le vase de condensation a une certaine capacité, en même temps que les phosphures précédents, un composé rouge qui se trouve toujours à l'extérieur relativement à la position de ces derniers, soit parce qu'il est plus volatil qu'eux, soit parce qu'il doit précisément à cette position extrême la possibilité de sa formation.

Quelquefois on trouve, transversalement au vase de condensation, des cloisons plus ou moins épaisses formées par la réunion d'une multitude de cristaux enchevêtrés; ceux qui regardent le fourneau ont l'aspect métallique, et ceux, au contraire, qui sont tournés à l'opposite ont une couleur qui peut varier du jaune orangé pâle au rouge vermillon.

Quand on chauffe ce dernier composé, il prend feu, brûle avec une flamme qui rappelle celle du phosphore, et laisse pour résidu un corps fondu qui est du phosphate de zinc.

On l'obtient facilement, et d'un beau rouge, en faisant passer des vapeurs de phosphore sur du zinc porté au rouge clair, dans un courant d'hydrogène imparfaitement sec.

On l'obtient encore en dirigeant un excès de vapeurs de phosphore sur de l'oxyde de zinc chauffé au rouge.

Si l'on opère dans un tube de verre, les vapeurs de phosphore, en arrivant sur l'oxyde de zinc, portent ce dernier à l'incandescence, et souvent le tube se brise.

Il est préférable, par conséquent, d'opérer dans un tube de porcelaine.

En même temps il se forme un composé cristallisé en aiguilles brillantes et métalliques d'une extrême finesse, et dont l'aspect est le même, sauf la couleur, que ce composé rouge.

Si l'on chauffe ce dernier dans un tube de verre fermé, sa teinte se fonce de plus en plus et devient noire; s'il était orangé pâle, il devient rouge, puis prend également une teinte foncée; cesse-t-on de chauffer, le composé redevient rouge, et il conserve cette couleur. Lorsqu'on chauffe jusqu'au rouge et que l'on maintient cette température, peu à peu il y a décomposition; du phosphore distille, en même temps qu'un composé rouge plus pâle que le précédent, l'ammoniaque, en sépare une certaine quantité de phosphate de zinc. Le composé primitif, au contraire, n'en cède pas à ce réactif.

Traité par les acides chlorhydrique et sulfurique à froid, le composé rouge de zinc ne s'y dissout pas; mais à chaud il s'y dissout lentement, et la liqueur, traitée par du bichlorure de mercure, laisse déposer du protochlorure.

L'acide azotique l'attaque à chaud, mais l'oxydation totale est très-lente; quand la dissolution paraît complète, si l'on évapore, au moment de la dessiccation de l'hydrogène phosphoré se dégage, ce qui prouve que le phosphore n'était pas à son maximum d'oxydation. On est obligé de traiter le résidu à plusieurs reprises par l'acide azotique pour l'oxyder complétement. On ne doit pas à chaque opération chercher une dessiccation complète, tant que le phosphore n'est pas passé à son maximum d'oxydation, si l'on opère dans une capsule de platine; car elle serait profondément corrodée. Si l'on chauffe, en effet, ce composé rouge sur une lame de platine, au moment où il prend feu la lame est trouée, et la combinaison du platine avec le phosphore et le zinc est accompagnée d'une vive incandescence.

COMPOSITION.

Le phosphure a été dissous dans l'acide azotique et complétement oxydé et desséché, puis repris par l'acide chlorhydrique; sursaturé par l'ammoniaque, il n'a laissé aucun résidu.

Voici le résultat de quelques analyses. Le phosphore et le zinc ont été dosés comme précédemment.

Poids du phosphure......	$0^{gr},184$	
Pyrophosphate de magnésie.	0,2925	correspondant à $0^{gr},1854$ d'acide phosphorique.
Oxyde de zinc...........	0,107	

L'oxydation n'a fourni qu'une augmentation de poids de

$0^{gr},1085$.

100 parties du composé renfermeraient donc :

Phosphore..................	43,95
Zinc	46,75

Ces poids conduisent à un composé qui serait formé de 1 équivalent de phosphore, 1 équivalent de zinc, et d'un certain nombre d'équivalents d'un troisième corps, qui ne peut être que l'oxygène. Si l'on tient compte : 1° de ce qu'aucun autre corps n'a pu y être constaté ; 2° que l'augmentation de poids résultant de l'oxydation complète ne correspond pas à un corps uniquement formé de zinc et de phosphore ; 3° que le composé dissous dans les acides chlorhydrique et sulfurique présente, avec le bichlorure de mercure, les caractères des acides phosphoreux et hypophosphoreux ; 4° enfin que, calciné à l'abri du contact de l'air, le résidu traité par l'ammoniaque laisse dissoudre du phosphate de zinc ; si donc on admet que le corps qui est uni au phosphore et au zinc, dans le composé en question, est de l'oxygène, on arrive, d'après l'analyse précédente, à la formule



$$Zn^5 Ph^5 O^4 \quad \text{ou} \quad Zn^4 Ph^4 Zn O Ph O^3,$$

c'est-à-dire une combinaison de phosphure et de phosphite anhydre de zinc.

L'analyse d'un autre échantillon de phosphure rouge m'a conduit à la formule



$$Zn Ph O \quad \text{ou} \quad Zn Ph Zn O Ph O.$$

Il serait curieux de voir jouer au phosphure de zinc Zn Ph à l'état sec, vis-à-vis du phosphite et de l'hypophosphite de zinc, le même rôle que les équivalents d'eau, sans lesquels les phosphites et les hypophosphites ne peuvent pas exister à l'état hydraté. C'est ce que des recherches ultérieures confirmeront peut-être.

J'ai dit qu'en faisant passer des vapeurs de phosphore sur du zinc chauffé au rouge vif dans un courant d'hydrogène

imparfaitement sec, on obtenait un phosphure rouge mais qui avait un éclat métallique.

La composition de ce phosphure paraît très-peu différer de celle du phosphure rouge.

Poids du phosphure......	0gr,1928	
Après l'oxydation........	0,313	
Poids du pyrophosphate de magnésie............	0,313	correspondant à 0gr,1981 d'acide phosphorique.
Poids de l'oxyde de zinc..	0,1155	

Composition pour 100 parties :

Phosphore.................	44,93
Zinc......................	47,43

Ce qui conduit à la formule



$$Zn^7\,Ph^7\,O^5.$$

Un autre échantillon analysé a fourni très-sensiblement le même résultat. Ce phosphure serait donc un peu moins oxydé que le phosphure rouge.

Autre phosphure rouge.

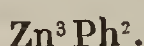
En dissolvant à froid, dans de l'acide chlorhydrique, un mélange d'aiguilles cristallines rouges et d'aiguilles offrant l'aspect métallique, mais enchevêtrées d'une manière inextricable, j'ai obtenu comme résidu un phosphure rouge, l'autre s'étant dissous avec dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux. Voici la composition offerte par le phosphure rouge :

Poids du phosphure........	0gr,115
Pyrophosphate de magnésie.......	0,165
Sulfure de zinc..................	0,1035

Ce qui donne pour la composition en centièmes :

Phosphore	39,5
Zinc	60,4

et pour la formule du composé :



$$Zn^3Ph^2.$$

Phosphure jaune amorphe.

Si l'on dissout une masse considérable de phosphure Zn^3Ph dans l'acide chlorhydrique étendu, ou dans les acides sulfurique et azotique également étendus, on obtient un résidu jaune amorphe, qui est un nouveau phosphure de zinc.

Ce phosphure est éminemment inflammable; il fait explosion quand on le met en contact avec de l'acide azotique concentré, et détone avec une extrême violence par un léger choc lorsqu'on l'a mélangé avec du chlorate de potasse en poudre.

Son mode de préparation indique qu'il est insoluble dans les acides étendus. Voici sa composition, déduite de deux analyses :

	I.	II.
	gr	gr
Poids du phosphure	0,093	0,171
» du phosphore trouvé	0,0609	0,1122
» du zinc	0,0319	0,0587

Composition en centièmes :

Phosphore	65,5	65,6
Zinc	34,3	34,3

Ce qui conduit à la formule



$$Zn\,Ph^3.$$

D'après les recherches que j'ai faites et que je me propose

de faire connaître, le cadmium offre certaines analogies avec le zinc dans ses combinaisons avec le phosphore. J'ai déjà obtenu les phosphures



$$Cd^3Ph \quad \text{et} \quad CdPh^3.$$



MÉMOIRE SUR LA SURSATURATION;

PAR M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Parmi les phénomènes encore peu étudiés, et je dirai presque mystérieux, de la Chimie, celui de la sursaturation est certainement un des plus intéressants, en raison des services que son étude approfondie ne manquera pas de rendre un jour à l'analyse chimique aussi bien qu'à la théorie.

Plusieurs savants se sont occupés dernièrement des solutions sursaturées; mais les faits dont ils ont enrichi la science ne sont, malgré leur importance, ni assez nombreux ni assez décisifs pour qu'on puisse regarder la question comme suffisamment élucidée.

Dans une étude aussi délicate, il faut beaucoup se défier des vices de construction des appareils employés et faire un grand nombre d'expériences. La question de la sursaturation est donc de celles pour l'étude desquelles le temps est un élément indispensable.

Il y a plusieurs méthodes pour obtenir une solution sursaturée, savoir :

1° Par refroidissement d'une solution faite à chaud.

2° Par mélange des corps composants de la substance dont on veut obtenir une solution sursaturée.

3° Par évaporation *à froid* de la solution *ordinaire*.

La première méthode est, à ma connaissance, la seule qui

ait été employée jusqu'à ce jour; les deux autres m'appartiennent, et je m'en suis servi avec succès, comme on le verra par la suite.

Ce Mémoire sera divisé en quatre chapitres :

Dans le premier, je décrirai les expériences faites en suivant la première méthode;

Dans le deuxième, les expériences faites en suivant la seconde méthode;

Dans le troisième, les expériences faites en suivant la troisième méthode;

Dans le quatrième, je résumerai les faits principaux décrits dans le courant du Mémoire.

Je conserverai les numéros d'ordre des expériences tels qu'ils existent dans mon cahier d'observations.

CHAPITRE PREMIER.

SURSATURATION OBTENUE PAR REFROIDISSEMENT DE SOLUTIONS FAITES A CHAUD.

Cette méthode peut s'appliquer à des sels hydratés ou anhydres. Il a été fait dernièrement un très-grand nombre d'expériences (1) sur les sels hydratés, et c'est la partie de la question qui a été le plus étudiée; aussi je ne rapporterai de mes expériences sur ce sujet que celles qui me paraissent offrir quelque chose de nouveau.

SELS HYDRATÉS.

Expérience n° 119.

Le 8 juin, j'ai soumis à l'ébullition une solution concentrée de chlorhydrate de morphine. Le tube a été placé tout chaud sous la cloche pneumatique : le liquide a bouilli et a même été en partie projeté sur les parois de la cloche.

(1) Notamment par M. Gernez.

Plusieurs des gouttes ainsi projetées se sont prises en cristaux rayonnés, tandis que d'autres se sont desséchées en un vernis transparent amorphe et très-tenace ; enfin il est des gouttes ou traînées dont une partie seulement est devenue cristalline. Le liquide resté dans le tube s'est pris en masse. Les gouttes amorphes se conservent à l'air sec, même lorsqu'on les a touchées et rayées avec une tige chargée de cristaux ordinaires de chlorhydrate de morphine ; mais il y a cristallisation aussitôt qu'une petite goutte d'eau placée à côté a pénétré le vernis amorphe. La cristallisation n'avance dans le sel transparent qu'à mesure que l'humidité s'y propage, et, si l'on soumet le sel à l'évaporation dans le vide avant sa transformation complète, on voit les cristaux s'arrêter aussitôt que l'eau vient à manquer.

Lorsqu'on touche avec le chlorhydrate de morphine ordinaire un seul point de la paroi d'un vase contenant ce sel à l'état de solution sursaturée, il y naît un cristal qui rayonne en tous sens et grossit sans que le reste du liquide présente la moindre trace de cristaux, même lorsqu'on l'agite modérément. Cela prouve bien que la sursaturation ne cesse réellement qu'au contact *immédiat* des cristaux déjà formés. Aussitôt que, par une agitation très-violente, on a brisé le premier cristal, chacun de ses débris devient le centre d'une nouvelle cristallisation.

Une solution sursaturée d'alun, évaporée à chaud (75 à 80 degrés) à l'abri des poussières de l'air, se dessèche en une masse amorphe et dure, qui peut être conservée à l'air en contact avec des cristaux d'alun. J'en ai gardé ainsi pendant neuf jours. Si on humecte légèrement la masse, elle perd sa transparence, sa dureté, et devient onctueuse comme du kaolin. Par le contact prolongé d'une petite quantité d'eau, le sel onctueux se transforme en petits cristaux visibles à l'œil nu.

Dans mes expériences, la sursaturation a *toujours* cessé

d'elle-même par suite d'un abaissement suffisant de température. De plus, les solutions concentrées se *désursaturent* à des températures moins basses que les solutions étendues; on en verra souvent des exemples dans ce Mémoire; je ne citerai ici que les expériences suivantes faites sur l'alun et le chlorhydrate de morphine.

Expérience n° 138.

Le 20 juin, j'ai fait chauffer de l'alun avec de l'eau dans un tube effilé, que j'ai ensuite fermé à la lampe pendant l'ébullition. J'ai fait successivement refroidir la solution (qui était moyennement concentrée) aux températures suivantes :

+ 22°,5, pas de cristallisation.
Environ + 14 degrés, pas de cristallisation.
» + 6 degrés, pas de cristallisation.
» + 3 degrés, pas de cristallisation.
Glace fondante, pas de cristallisation.
Mélange de glace pilée. 2 parties. } Il se forme des cris-
Sel marin........... 1 partie.. } taux qui s'avancent
rapidement au sein du liquide. Ces cristaux sont terminés en pointes trièdres, dont une face est beaucoup plus large que les deux autres; retirés du bain, ils fondent avec une grande rapidité. Je les ai ainsi formés et détruits trois fois de suite avec la même préparation. Ramené à la température ordinaire, le tube a été ouvert; il s'est aussitôt formé de nombreux cristaux d'alun qui ont rempli à peu près la moitié du tube. Je suppose que les cristaux à pointes trièdres constituaient un hydrate d'alun contenant plus de 24 Aq.

Expérience n° 141.

Le 20 juin, j'ai préparé un tube comme dans le n° 138, seulement la solution d'alun était beaucoup plus concentrée. Refroidi à la glace fondante, le liquide est devenu épais,

blanchâtre, ressemblant à du silicate de potasse précipité par un acide; enfin il s'est pris en une masse gélatineuse parsemée de grains et de pellicules blancs. Une ou deux minutes plus tard, le sel est devenu complétement opaque, dur, et ne se redissolvant pas par une chaleur de 40 à 45 degrés; bref il était à l'état d'alun ordinaire.

Expérience n° 139.

Le 20 juin, j'ai fait bouillir du chlorhydrate de morphine avec de l'eau dans un tube que j'ai fermé à la lampe; le tube a été ensuite refroidi aux températures suivantes :

+ 22°,5, pas de cristallisation.
Environ + 14 degrés, pas de cristallisation.
» + 6°,5. Il se forme un point cristallin qui envahit tout le liquide.

D'après la manière dont je conçois le phénomène de la sursaturation, j'ai pensé que les corps isomorphes devaient posséder le pouvoir réciproque de faire cristalliser leurs solutions sursaturées. Voici les expériences que j'ai faites à ce sujet.

Expérience n° 124.

Le 11 juin, j'ai chauffé du $KO.SO^3.Cr^2O^3.3SO^3 + 24Aq$ à une température de 82 à 83 degrés; la solution est devenue verte. Je l'ai alors versée, toute chaude, dans deux verres de montre A et B que j'ai abandonnés à l'air, après avoir mis dans l'un d'eux (B) une trace d'alun de chrome cristallisé. Le 13 juin, le verre qui avait été additionné d'alun de chrome était rempli de petits cristaux violets, isolés et triangulaires pour la plupart. Il contenait aussi un sel en aiguilles fines fréquemment groupées en étoiles; l'autre verre n'avait que deux cristaux violets isolés, mais il présentait une bien plus grande quantité de sel en aiguilles. Le 21 juin,

j'ai lavé le verre de montre (A) avec de l'eau alcoolisée, et j'ai pressé les cristaux dans du papier buvard; j'ai ainsi obtenu un sel violet qui, à cause de sa faible épaisseur, paraissait d'abord blanc au milieu du liquide vert qui l'entourait.

J'attribue cette cristallisation de l'alun de chrome, hors de la présence du même sel cristallin, à la chute de petites parcelles d'alun ordinaire contenues dans les poussières de l'air. Voici une autre expérience que j'ai faite pour vérifier cette supposition.

Expérience n° 128.

Le 13 juin, j'ai fait chauffer longtemps de 82 à 83 degrés de l'alun chromo-potassique; il est devenu vert. Je l'ai alors versé tout chaud dans quatre verres de montre que j'ai déposés dans une armoire fermée.

Dans le premier verre, je n'ai rien ajouté.

Dans le deuxième, j'ai mis une trace de KO, SO^3.

Dans le troisième, j'ai mis une trace d'alun ordinaire.

Dans le quatrième verre, j'ai mis une trace d'alun chromo-potassique.

Le 14 juin le liquide est visqueux et d'un beau vert dans les quatre essais.

Les premier et deuxième verres ne montrent aucun indice de cristallisation.

Le troisième a en son milieu une assez grosse masse cristalline triangulaire, mais formée d'aiguilles; le reste du liquide est limpide.

Le quatrième verre est tout rempli de cristaux violets dont la plupart sont triangulaires.

Le 16 juin, le premier verre a en son milieu une masse cristalline aiguillée pareille à celles du n° 124 (verre A).

Le deuxième verre a plusieurs petites masses cristallines aiguillées comme celle du premier verre.

Le troisième verre a beaucoup de cristaux pareils à ceux

des premier et deuxième verres. Il y a des groupements en étoiles; mais les étoiles sont moins nettes que dans le n° 124.

Le quatrième verre a, outre les nombreux cristaux violets triangulaires, beaucoup d'herborisations cristallines comme celles des premier, deuxième et troisième verres, mais elles sont plus petites.

Le 21 juin, les essais n'ont pas changé d'aspect; le liquide y est seulement devenu très-épais et presque solide. En lavant le contenu du troisième verre avec de l'eau alcoolisée, j'ai obtenu un sel violet.

Expériences n°s 122 *bis*, 123 *bis*, 125, 126 et 127.

J'ai fait bouillir dans un tube à essais, ouvert par un bout, du sulfate de nickel avec un peu d'eau; j'ai refroidi à la température ordinaire (variant de 17 à 26 degrés), puis j'ai touché successivement le liquide sursaturé avec un grand nombre de substances différentes (1).

J'ai répété ensuite les essais faits sur les sels qui avaient provoqué la cristallisation, afin de m'assurer que cet effet n'était pas dû à une erreur d'expérience ou à la chute de quelque parcelle de sulfate de nickel cristallin dans le tube ouvert où se trouvait la solution sursaturée.

Expérience n° 129.

Le 14 juin, j'ai préparé du sulfate de nickel comme dans les numéros précédents. Température de refroidissement : 19-20 degrés.

---

(1) Après chaque essai, je faisais rebouillir le liquide et le refroidissais à la température ordinaire.

Lorsque le contact d'un corps n'avait pas déterminé la cristallisation, je m'assurais que la solution était bien réellement sursaturée en la faisant cristalliser au moyen d'une tige chargée de sulfate de nickel ordinaire.

Touché avec :

Sulfate de protoxyde de fer	Cristallisation.
» de cuivre	»
» de zinc	»
» de zinc	»
» de magnésie	»
Citrate de magnésie	»
Arsénite de cuivre	Pas de cristall.
» de cuivre	»
Sous-azotate de cuivre	»
» de cuivre	»

Le 15 juin, même essai continué. Température de refroidissement : 18-19 degrés.

Touché avec :

Phosphate de cuivre	Pas de cristall.
» de cuivre	»
Chromate de cuivre	»
» de cuivre	»
Sulfate de zinc	Cristallisation.
Sulfate d'alumine	»
» d'alumine	Pas de cristall.
» d'alumine	Cristallisation.
» d'alumine	Pas de cristall.
» d'alumine	Cristallisation.
» d'alumine	»
» d'alumine	»
» d'alumine	Pas de cristall.
» d'alumine	»
» d'alumine	»
Sulfate de lithine	»
» de lithine	Cristallisation.
» de lithine	Pas de cristall.
Bimétaantimoniate de KO	»
» de KO	Cristallisation.
» de KO	Pas de cristall.
» de KO	»

Borax	Pas de cristall.
»	»
Bromure de cadmium	Cristallisation.
» de cadmium	»
» de cadmium	»
Bichlorure de mercure	Pas de cristall.
» de mercure	»
Azotate d'argent	»
» d'argent	»

Expérience n° 131.

Le 15 juin, j'ai filtré la solution ayant servi au n° 129. Température de refroidissement : 19 degrés.

Touché avec :

Citrate de magnésie	Cristallisation.
» de magnésie	»
» de magnésie (expér. mal faite)	Pas de cristall.
» de magnésie	Cristallisation.
Bromure de cadmium	»
» de cadmium	»
» de cadmium	»
Iodure de cadmium	Pas de cristall.

Expérience n° 134.

Le 16 juin, j'ai filtré la solution ayant servi aux n°s 129 et 131 ; j'ai ajouté de nouveau sel et j'ai fait bouillir, etc., comme précédemment. Température de refroidissement : 19-20 degrés.

Touché avec :

Sulfate de zinc	Cristallisation.
» de zinc	»
» de protoxyde de fer	Pas de cristall.
» de protoxyde de fer	»
» de protoxyde de fer	»
» de protoxyde de fer	»
» de protoxyde de fer	»

Sulfate de protoxyde de fer...........	Cristallisation.
» de protoxyde de fer...........	»
» de protoxyde de fer...........	»
» de protoxyde de fer...........	»
» de protoxyde de fer...........	»
» de FeO (la solution de nickel était peu concentrée)............	Pas de cristall.
» de FeO (la solution était un peu plus concentrée)............	Cristallisation.
» de FeO (solution peu concentrée).	Pas de cristall.
» de FeO (solution un peu plus concentrée)..................	Cristallisation.
» de FeO (solution assez concentrée).	»
» de FeO (solution un peu moins concentrée)................	»
» de FeO (solution encore un peu moins concentrée)...........	Pas de cristall.
» de zinc (solution excessivement peu concentrée)............	»
» de zinc (solution peu concentrée, mais plus que la précédente)..	Cristallisation.
» de zinc (sol. assez peu concentrée).	»
» de zinc......................	»
» de zinc (solut. assez concentrée)..	»
» de zinc......................	»

Dans les quatre premiers essais faits avec le sulfate de fer, la solution de nickel était moins concentrée que dans les suivants. Le sulfate ferreux ne fait donc plus cesser la sursaturation du sulfate de nickel, lorsque celle-ci est au-dessous d'un certain degré de concentration.

Expérience n° 135.

Le 16 juin, j'ai fait bouillir, etc., du sulfate de nickel, comme précédemment. Température de refroidissement : 20 degrés environ.

Touché avec :

Sulfate de cuivre.	Cristallisation.
» de cuivre (solution de nickel un peu moins concentrée).	Pas de cristall.
» de cuivre (solution très-peu concentrée).	»
» de cuivre (solution encore moins concentrée).	»
» de cuivre (solution notablement plus concentrée).	Cristallisation.

Le 18 juin, même essai continué. Température de refroidissement : 18 degrés environ.

Touché avec :

Sulfate de cuivre.	Cristallisation.
» de cuivre (solution de nickel très-peu concentrée).	Pas de cristall.
» de magnésie.	Cristallisation.
» de magnésie.	»
» de magnésie.	»
» de magnésie.	»
» de magnésie (solution très-peu concentrée).	»
» de magnésie (solution peu concentrée, mais plus que la précédente)	»

Les cristaux formés par suite du contact du sulfate de cuivre ont un aspect différent de ceux qui se déposent à la suite de l'introduction de parcelles de sulfate de magnésie ou de sulfate de nickel. Les premiers sont plus courts, plus ramassés, tandis que les derniers sont en fines et longues aiguilles.

Ici, je fus forcé de terminer mes expériences sur le sulfate de nickel, car je n'avais en tout qu'une dizaine de grammes de ce sel.

De toutes les substances que j'ai essayées, il n'en est donc qu'un fort petit nombre qui m'ait paru posséder le pouvoir spécifique de faire cesser la sursaturation du sulfate de nickel, savoir : le sulfate ferreux, le sulfate de cuivre, le sulfate de zinc, le sulfate de magnésie, le citrate de magnésie et le bromure de cadmium. Les quatre premiers sels sont isomorphes entre eux et avec le sulfate de nickel. Le citrate de magnésie pourrait bien contenir du sulfate de la même base, ce qui ne serait pas surprenant, si, comme il est probable, l'acide citrique employé dans sa préparation n'avait pas été suffisamment purifié.

Enfin, l'action du bromure de cadmium ne peut guère s'expliquer que par le mélange d'un peu de sulfate de zinc. Le temps m'a manqué pour examiner ces sels et voir s'ils contiennent réellement les impuretés que je leur attribue. Je m'en occuperai. En résumé, il me paraît résulter de ces essais que la sursaturation d'un corps cesse au contact d'un de ses isomorphes à l'état cristallisé, pourvu cependant que les solutions soient dans un état de concentration suffisant, dont la limite inférieure peut varier avec le corps isomorphe ajouté.

SELS ANHYDRES.

Il n'est pas venu à ma connaissance que personne ait obtenu des dissolutions sursaturées avec des sels anhydres, cependant plusieurs de ces sels se sursaturent aussi facilement que les sels hydratés eux-mêmes. J'ai fait sur ce sujet un assez grand nombre d'expériences dont voici les principales.

Expérience n° 50.

Le 18 mai, j'ai fait bouillir, dans un tube ouvert par un bout, du nitrate de potasse avec un peu d'eau. Après avoir incliné le tube, je l'ai laissé refroidir ; il ne s'est manifesté aucune cristallisation. J'ai alors touché le liquide avec une tige de laiton : aussitôt de beaux cristaux en éven-

tail se sont formés et ont rayonné rapidement autour du point touché.

Pour déterminer l'influence de la concentration sur la facilité avec laquelle la solution de KO, AzO^5 se désursature, j'ai fait l'expérience suivante.

Expérience n° 55.

Le 19 mai, j'ai fait bouillir une solution de nitre dans un tube fermé par un bouchon portant une rainure pour laisser échapper les vapeurs. Pour observer le point de cristallisation spontanée, j'ai plongé le tube pendant l'ébullition dans un bain d'eau chaude que j'ai laissé refroidir lentement.

1re chauffe : le sel a cristallisé quand l'eau du bain était à	30°,2
2e chauffe (la solution était conséquemment un peu plus concentrée que la précédente) : le sel s'est déposé à	30,4
3e chauffe (la solution était conséquemment un peu plus concentrée que la précédente) : le sel s'est déposé à	31,7
4e chauffe (la solution était conséquemment un peu plus concentrée que la précédente) : le sel s'est déposé à	33,9
5e chauffe (la solution était conséquemment un peu plus concentrée que la précédente) : le sel s'est déposé à	36,1
6e chauffe (la solution était conséquemment un peu plus concentrée que la précédente) : le sel s'est déposé à	37,6 (1)
7e chauffe (la solution était conséquemment un peu plus concentrée que la précédente) : le sel s'est déposé à	39 (2)

---

(1) A 37°,6 il s'est formé plusieurs cristaux étoilés qui n'ont grossi que lentement; à quelques dixièmes de degré plus bas, un cristal en éventail s'est formé et a *rapidement* envahi le liquide. Nous verrons plus loin que ces *cristaux lents* constituent une modification dimorphique du nitre.

(2) A 39 degrés se sont formés des cristaux étoilés *lents*; à 38°,6 les éventails *rapides* sont apparus.

Donc le nitre se désursature d'autant plus facilement que sa solution est plus concentrée.

Expérience n° 58.

Le 22 mai, j'ai préparé du nitre comme dans le n° 55. A 29°,9 (A), il se forme un cristal hexagonal divisé en six triangles striés parallèlement à leurs côtés extérieurs. Quelques minutes après, un deuxième cristal semblable se dépose auprès du premier. Je chauffe légèrement de temps en temps l'eau du bain qui prend successivement les températures suivantes :

29°,9 (A)	30°,9	27°,8
31,4	29,7	28,2
29,8	30,5	26,5
30,8	29,3	27
30	30	25,5
30,9	28,7	25,8
29,9	29,5	25,7

Les deux cristaux s'accroissent très-lentement, et, arrivés à une certaine grosseur, se réunissent en un seul. Les faces dont les stries sont parallèles à la ligne de pente du liquide s'accroissent plus rapidement que les autres et le cristal s'avance vers le fond du tube. Une heure environ après le dépôt du premier cristal, l'eau du bain étant à 25°,7, il se forme des cristaux en éventails (formés de petites aiguilles cannelées et creuses) qui envahissent le liquide en quelques secondes; les cristaux lents deviennent en même temps opaques.

Expérience n° 67.

Le 23 mai, j'ai préparé une solution de nitre comme ci-dessus. Après avoir chauffé légèrement et refroidi à plusieurs reprises, des cristaux lents se forment à 26°,9. La masse cristalline présente l'aspect d'un triangle équilatéral

bordé de petites dents formées par des cristaux hexagonaux enchevêtrés. L'eau du bain est portée aux températures suivantes :

26°,9	29°	29°,4
29,7	33,3	38,6

A 38°,6 il se forme, un peu au-dessus du liquide, des cristaux aiguillés qui le touchent même en quelques points. A 36 degrés environ, les cristaux lents du fond deviennent opaques et les cristaux aiguillés croissent lentement sur le bord du liquide. Vers 35 degrés, de petites aiguilles hérissent de leurs pointes la masse opaque du fond. Vers 30 degrés, ces aiguilles, de beaucoup accrues, ont toute l'apparence des cristaux cannelés ordinaires du nitre.

Expérience n° 70.

Le 24 mai, j'ai préparé une solution de nitre comme précédemment. Le thermomètre a marqué successivement :

29°,2 (A)	28°,8	29°
33	31,2	31,4
29,2	29	29,1
31,6	31,4	30,6

A 29°,2 (A), des cristaux lents se forment. Au bout de quelques instants, la masse cristalline paraît formée d'éléments rhomboédriques. Un peu après, *la forme générale* semble se rapprocher du cube. Enfin, la structure rhomboédrique se dessine de nouveau de plus en plus.

A 30°,6, *pendant le réchauffement,* les cristaux lents deviennent opaques, puis se recouvrent d'aiguilles.

Expérience n° 71.

Le 24 mai, j'ai fait rebouillir l'essai précédent (n° 70),

je l'ai soumis successivement aux températures suivantes :

29°,2	28°,6	28°,7	28°,1
34,1	31,8	31,8	31,2
28,6	28,6	28,6	27,9
31,6	31,7	31,6	30,3

A 29°,2 il se dépose un cristal lent triangulaire. La forme générale de cette masse cristalline est remarquable (je l'avais déjà observée dans d'autres expériences). C'est un triangle équilatéral dont les côtés sont concaves vers l'intérieur. Le côté qui regarde le haut du liquide est sensiblement plus concave que les deux autres. Le tout est composé de petits cristaux se recouvrant partiellement et comme imbriqués. Ces cristaux élémentaires sont hexagonaux, mais n'ont de libre qu'une fraction de leur périmètre ; ceux placés aux pointes montrent clairement leur constitution hexagonale.

Expérience n° 73.

Le 28 mai, j'ai préparé du KO, AzO^5, comme précédemment, puis je l'ai soumis aux températures suivantes :

29° (A)	31°,6
31,5	30,8
29	

A 29 degrés (A), il se dépose un cristal lent. La masse est composée d'aiguilles croisées formant un réseau rhomboïdal.

Peu après, les angles *paraissent* presque droits ; mais quelques instants plus tard, la forme rhomboédrique se dessine nettement de nouveau. A 30°,8 pendant le refroidissement et un repos complet, la solution se prend en cristaux cannelés et éventaillés.

L'étendue de la sursaturation du nitre est de plusieurs degrés, car j'ai pu refroidir une solution de ce sel à 29°,8, puis la faire cristalliser abondamment à 36°,8 en la touchant avec une tige légèrement chauffée.

Expérience n° 85.

Le 3 juin, j'ai fait bouillir du chlorhydrate d'ammoniaque avec un peu d'eau, et j'ai maintenu l'essai à 31°-31°,5. Pas de cristallisation. J'ai élevé la température à 35°,5, puis j'ai laissé refroidir. A 32 degrés, je touche le liquide avec un cristal de sel ammoniac : il se forme de petits cristaux qui s'accroissent d'abord lentement, puis plus vite, et remplissent un bon tiers du liquide.

Expérience n° 87.

Le 3 juin, j'ai fait rebouillir deux fois l'essai du n° 85, puis j'ai laissé refroidir. A 29°,8-30°, il se forme spontanément des cristaux pareils à ceux qui résultent du contact du sel solide.

Dans quelques autres essais, j'ai encore observé que la sursaturation du chlorhydrate d'ammoniaque cessait d'autant plus facilement que la solution était plus concentrée.

Expérience n° 88.

Le 3 juin, j'ai fait bouillir de l'azotate de plomb avec un peu d'eau, puis j'ai refroidi. A 22°,5, il n'y a pas encore de cristallisation. Je réchauffe l'essai de 0°,5 environ, et je le touche avec un cristal de nitrate de plomb : il y a cristallisation. Je chauffe immédiatement à 24°,9 : la cristallisation continue.

Expérience n° 89.

Le 3 juin, j'ai fait rebouillir l'essai n° 88 et je l'ai refroidi jusqu'à la température ordinaire = 17°,3. J'ai

alors agité pendant quatre à cinq minutes : pas de cristallisation. J'ai touché le liquide avec du nitrate de plomb cristallisé : il s'est aussitôt déposé de nombreux cristaux.

Dans d'autres essais, j'ai observé que la température à laquelle cesse spontanément la sursaturation du nitrate de plomb croît avec la concentration des liqueurs.

Expérience n° 92.

Le 4 juin, j'ai fait bouillir du cyanure de mercure avec un peu d'eau, j'ai maintenu ensuite l'essai à 37°-37°,8, puis j'ai chauffé à 37°,5-38°,2. Pas de cristallisation. J'introduis alors une tige de fer légèrement chauffée et chargée de poussière de HgCy; il se dépose une foule de petits cristaux aiguillés groupés en faisceaux et s'accroissant lentement. La sursaturation est évidente ici, mais elle n'est pas aussi facile à obtenir qu'avec les sels précédemment étudiés, parce que son étendue est faible; aussi un abaissement de température de 1 à 2 degrés suffit-il pour déterminer la cristallisation spontanée.

Expérience n° 95.

Le 5 juin, j'ai fait bouillir du sublimé corrosif avec un peu d'eau; j'ai maintenu l'essai à 33°,9-34°,2, puis j'ai réchauffé jusqu'à 34°,5-34°,6. Pas de cristallisation. J'introduis alors une tige de verre légèrement chauffée et chargée de poussière de HgCl : à l'instant il se forme de petits groupes d'aiguilles. La sursaturation du bichlorure de mercure n'occupe qu'une très-faible étendue, du moins à la température de mes observations = 33 à 37 degrés.

Expérience n° 99.

Le 5 juin, j'ai fait bouillir du nitrate d'argent avec un peu d'eau ; j'ai refroidi à la température ordinaire = 18°,2 et maintenu à cette température pendant douze minutes, après quoi j'ai agité. Pas de cristallisation. Je touche alors

le liquide avec une tige chargée de poussière d'azotate d'argent cristallisé. Il y a cristallisation abondante. La sursaturation de l'azotate d'argent est très-étendue et très-facile à obtenir.

Expérience nº 102.

Le 5 juin, j'ai fait bouillir de l'azotate d'argent avec moins d'eau que dans le nº 99, j'ai refroidi à 18°,2. Cristallisation spontanée abondante.

Expérience nº 103.

Le 5 juin, j'ai concentré l'essai nº 102 par l'ébullition, et je l'ai laissé refroidir lentement. A 32 degrés, la solution s'est déjà prise en masse.

Expérience nº 106.

Le 5 juin, j'ai concentré l'essai nº 103 par l'ébullition et j'ai refroidi lentement. Entre 39 et 40 degrés, le sel s'est déposé spontanément.

La sursaturation du AgO, AzO^5 cesse donc bien plus facilement lorsque la concentration augmente.

Expérience nº 109.

Le 5 juin, j'ai fait bouillir du sulfate d'ammoniaque avec un peu d'eau, puis j'ai refroidi à 18°,2. Pas de cristallisation. Je touche alors l'essai avec une tige d'acier lavée à l'eau de fontaine et séchée dehors, au grand air, loin du laboratoire. Pas de cristallisation. J'expose quelques instants au grand air la tige d'acier recouverte de la solution sursaturée, après quoi je la réintroduis dans la solution. Pas de cristallisation. Une autre tige d'acier, portant une trace de sulfate d'ammoniaque cristallin, provoque le dépôt de cristaux dont le nombre augmente par l'agitation.

Il résulte de mes autres essais sur le sulfate d'ammoniaque que ce sel se désursature d'autant plus facilement que ses solutions sont plus concentrées.

CHAPITRE II.

SURSATURATION D'UN CORPS OBTENUE PAR LE MÉLANGE DES ÉLÉMENTS CONSTITUANTS DE CE CORPS.

Cette méthode, que je crois nouvelle, peut s'appliquer à un grand nombre de substances. On peut l'appeler *la méthode de sursaturation des corps à l'état naissant.*

On avait remarqué depuis bien longtemps que, pour déterminer la formation de certains précipités cristallins tels que l'alun, le sulfate de chaux, etc., il fallait violemment agiter les liqueurs ou les abandonner quelque temps à elles-mêmes. Cet effet singulier, qui était sans explication, dépend tout simplement d'un phénomène de sursaturation; il faut, pour que celle-ci cesse et que le précipité se forme, que quelques traces des sels qui doivent se précipiter tombent dans la liqueur. Il arrive le plus souvent que les vases dans lesquels on opère contiennent déjà ces parcelles cristallines; mais, comme elles sont en faible quantité, elles ne provoqueraient que fort lentement le dépôt du sel sursaturé, puisqu'elles n'agissent qu'au contact; mais, si on agite, ces particules se déplacent rapidement et sont en contact, dans le même temps, avec une plus grande masse de liquide, elles grossissent donc plus vite; en outre (et c'est l'effet le plus important), l'agitation brise les premiers cristaux formés; chacun de ces fragments s'accroît et est brisé à son tour. Il en résulte que la cessation de la sursaturation a lieu à la fois sur un grand nombre de points et que la précipitation est de beaucoup activée.

Expérience n° 4.

Le 21 février, j'ai mis dans un ballon, dont le col avait

été étiré, une solution de Ca Cl et une autre de sulfate de soude. Chaque centimètre cube du mélange contenait $0^{gr},01463$ de $CaO, SO^3 + 2Aq$, soit $14^{gr},63$ par litre. J'ai ensuite fermé le ballon à la lampe. Le 24 février, il y avait au fond du ballon quelques très-petits cristaux isolés (qui pouvaient être du $CaO, SO^3 + 2Aq$?). Le 1er mars, il y a une quantité assez grande de cristaux *en aiguilles*, tant au fond qu'à la surface du liquide ; ces cristaux avaient déjà commencé à se former depuis quelques jours. Le 15 avril, j'ouvre le ballon : le liquide, très-clair, recouvre un précipité formé de longues aiguilles plus ou moins entrelacées et disposées en étoiles.

Je procède alors à l'analyse du liquide clair :

Pris....................	$33^{cc},40$
CaO, CO^2 obtenu, 1re pesée.	$0^{gr},0752$
» » 2e pesée.	$0^{gr},0751$
Moyenne.................	$0^{gr},07515$
Tare du filtre.............	$0^{gr},0005$
Net.....	$0^{gr},07465$

correspondant à $0^{gr},1284$ de $CaO, SO^3 + 2Aq$, ce qui donne pour 1 litre, $3^{gr},84$ de $CaO, SO^3 + 2Aq$.

Expérience n° 5.

Le 22 février, j'ai versé dans un verre des mêmes solutions que dans le n° 4. J'ai recouvert le vase avec une simple plaque de verre. Le lendemain 23, il y avait déjà un léger précipité formé de petits flocons. Le 24 février, le précipité s'est accru et forme des croûtes légères et floconneuses au fond du vase. Le 1er mars, il y a au fond (et aussi à la surface) une masse considérable de cristaux aiguillés. Le 10 avril, je procède à l'analyse du liquide clair :

Pris	$29^{cc},75$
CaO, CO² obtenu, 1re pesée...	$0^{gr},0633$
» » 2e pesée...	$0^{gr},0633$
Moyenne	$0^{gr},0633$
Tare du filtre	$0^{gr},0005$
Net.....	$0^{gr},0628$

correspondant à $0^{gr},1080$ CaO, SO^3 + 2 Aq. Soit, pour 1 litre, $3^{gr},63$ de CaO, SO^3 + 2 Aq.

Expérience n° 8.

Le 23 février, j'ai versé dans une petite éprouvette à pied $7^{cc},37$ d'eau, puis $2^{cc},58$ de solution de chlorure de calcium (même que pour n° 4), et $2^{cc},58$ de solution de sulfate de soude (même que pour n° 4); j'ai agité et j'ai versé à la surface $0^{cc},3$ d'alcool absolu. Un trouble intense s'est manifesté tout de suite et a envahi peu à peu le liquide.

Le 1er mars, le dépôt, encore assez *léger*, est recouvert d'aiguilles *fines*. Le 12 avril, j'analyse le liquide clair :

Pris	$4^{cc},40$
CaO, CO² obtenu, 1re pesée....	$0^{gr},0102$
» » 2e pesée....	$0^{gr},0102$
Moyenne	$0^{gr},0102$
Tare du filtre...............	$0^{gr},0005$
Net.....	$0^{gr},0097$

correspondant à $0^{gr},01668$ de CaO, SO^3 + 2 Aq, ce qui donne, pour 1 litre, $3^{gr},79$ CaO, SO^3 + 2 Aq.

La présence du NaCl et du HCl libre, même en faible quantité, augmente de beaucoup la solubilité du plâtre. J'ai fait à ce sujet les expériences suivantes.

Expérience n° 14.

Le 12 avril, j'ai lavé du gypse saccharoïde blanc avec de l'eau distillée, puis j'ai abandonné ce gypse, en excès, avec de l'eau distillée, bouillie et refroidie. J'ai agité de temps en temps. Au bout de vingt-quatre heures (la température étant de 11°,3), j'ai analysé le liquide clair : il contenait $2^{gr},18$ de CaO, $SO^3 + 2Aq$ par litre.

			Trouvé par litre.
Au bout de 48 heures, la température étant		10°,8	$2^{gr},33$
»	3 jours,	» 10°,6	$2^{gr},35$
»	4 jours,	» 10°,8	$2^{gr},49$

Expérience n° 16.

Le 17 avril, j'ai mis à la cave un flacon contenant de l'eau distillée, bouillie et refroidie, avec un excès du même gypse que dans le n° 14; j'ai agité tous les jours. Le thermomètre, placé à côté du flacon, a successivement indiqué les températures suivantes :

23 avril,	12°,5	11 mai,	12°,5	18 mai,	12°
27 »	13,5	12 »	12,5	19 »	12,2
29 »	14,5	13 »	12,3	20 »	12,5
3 mai,	13	14 »	12	21 »	12,8
5 »	12,5	15 »	12	22 »	13,5
9 »	13,5	16 »	11	23 »	13
10 »	13	17 »	11,8	24 »	12,8

Le 15 mai, je prélève un échantillon du liquide clair et je l'analyse :

Pris.....................	$72^{cc},32$
$CaO.CO^2$ obtenu, 1re pesée.....	$0^{gr},1063$
» » 2e pesée.....	$0^{gr},1063$
Moyenne.................	$0^{gr},1063$
Tare du filtre...............	$0^{gr},0005$
Net..........	$0^{gr},1058$

correspondant à $2^{gr},516$ de $CaO.SO^3 + 2Aq$ par litre de liquide.

Le 24 mai, je prends un autre échantillon du liquide clair :

Pris	$85^{cc},49$
CaO.CO² obtenu, 1re pesée	$0^{gr},1249$
» » 2e pesée	$0^{gr},1249$
Moyenne	$0^{gr},1249$
Tare du filtre	$0^{gr},0005$
Net	$0^{gr},1244$

correspondant à $2^{gr},503$ de $CaO.SO^3 + 2Aq$ par litre de liquide.

On voit, par ces analyses, que la solubilité du gypse dans l'eau n'est pas aussi considérable qu'on le croit généralement.

Quand l'eau contient des sels, elle dissout beaucoup plus de gypse : c'est ce qui est arrivé pour les nos 4, 5 et 8. Pour savoir si les nos 4, 5 et 8 étaient complétement désursaturés à l'époque de leur analyse, j'ai fait l'essai suivant.

Expérience n° 17.

Le 18 avril, j'ai mis à la cave (à côté du n° 16 et subissant par conséquent les mêmes températures) un excès du même gypse que dans le n° 16, et une solution composée d'autant de NaCl et de HCl libre qu'il en existait dans le n° 4. J'ai agité tous les jours. Le 16 mai, je fais l'analyse du liquide clair :

Pris	$42^{cc},10$
CaO.CO² obtenu, 1re pesée	$0^{gr},0861$
» » 2e pesée	$0^{gr},0860$
Moyenne	$0^{gr},08605$
Tare du filtre	$0^{gr},0005$
Net	$0^{gr},08555$

correspondant à $3^{gr},50$ de $CaO.SO^3 + 2HO$ par litre de liquide.

Cette quantité ne s'éloigne pas beaucoup des nombres obtenus pour les nos 4, 5 et 8. Ces trois liquides n'étaient cependant pas complétement désursaturés lors de leur analyse.

Je décrirai ici un appareil (1) que j'ai employé dans plusieurs expériences. Une fiole A sert à faire les mélanges; deux fioles B et C contiennent les liquides à mélanger. Deux tubes de verre plongent jusqu'à 1 centimètre environ du fond des fioles B et C, et ne redescendent qu'un peu audessous du niveau inférieur du bouchon du vase A. Un autre tube de verre plonge jusqu'au fond de A et se recourbe à l'extérieur. Enfin un quatrième petit tube de verre, s'arrêtant exactement au niveau inférieur du bouchon de A, est réuni par son autre extrémité à un caoutchouc étroit. Les bouchons des vases B et C portent de larges ouvertures fermées par des baguettes de verre coniques. Pour mettre l'appareil en activité, on le remplit d'eau, et lorsqu'on le suppose suffisamment nettoyé, on le vide : la fiole A, en soufflant doucement dans le tube de caoutchouc; les fioles B et C, avec une pipette. Cela fait, on introduit séparément les liquides à mélanger dans les vases B et C; on laisse encore un peu reposer, on bouche l'une des ouvertures des fioles B et C ainsi que le tube qui plonge au fond de A, et l'on aspire par le caoutchouc. Les deux liquides arrivent ainsi successivement en A à l'abri des poussières de l'air. Le vase à mélange peut être isolé en dirigeant un trait de chalumeau sur les tubes qui le réunissent aux autres parties de l'appareil.

---

(1) Je l'appellerai, pour abréger, *appareil à trois fioles*.

Expérience n° 42.

Le 12 mai, j'ai introduit, dans un appareil à trois fioles, quantités à peu près égales des dissolutions suivantes :

1° Spath calcaire (dissous ensuite dans un léger excès de HCl).............	gr 3,49
Eau distillée (y compris le HCl)......	500
2° $NaO.SO^3 + 10Aq$................	11,79
Eau distillée....................	500

Le 14 mai, j'ai fait arriver le CaCl dans le vase à mélange et j'ai fermé à la lampe le tube correspondant. Le tube servant à vider le vase à mélange avait aussi été fermé. Le 15 mai, j'ai fait arriver le sulfate de soude et j'ai laissé reposer les liquides, qui s'étaient du reste en partie mélangés. Une heure après, j'ai agité le tout. Pas de précipité. Agité tous les jours. Le 7 juin, je ne vois aucun précipité. Le 8 juin, il y a une couple d'aiguilles fines dont une est facilement visible. Je procède à l'analyse du liquide :

Pris....................	$34^{cc},25$
$CaO.CO^2$ obtenu, 1re pesée....	$0^{gr},1142.5$
» » 2e pesée....	$0^{gr},1143$
Moyenne.................	$0^{gr},1142.75$
Tare du filtre............	$0^{gr},0005$
Net..........	$0^{gr},1137.75$

correspondant à $5^{gr},71$ de $CaO.SO^3 + 2Aq$ par litre de liquide.

Après avoir prélevé l'échantillon pour l'analyse, j'introduis dans le liquide restant une trace de sulfate de chaux hydraté et j'agite. Dès le lendemain, il y a un précipité sensible paraissant bien à la lumière du gaz. Le 11 juin, il y a toujours assez peu d'aiguilles, mais le précipité est assez notable et est composé de petits grains blancs. Le 16 juin,

le précipité s'est augmenté, mais il y a assez peu d'aiguilles distinctes. Le 21 juin, le précipité, qui s'est encore un peu accru, se compose de *fines aiguilles* parfaitement visibles et fréquemment groupées en étoiles.

Expérience n° 43.

Le 15 mai, j'ai mis dans un matras des mêmes solutions que dans le n° 42. J'ai débouché le matras de temps en temps pour donner accès à l'air et aux poussières qu'il renferme. Le 17 mai, il n'y a point de précipitation. Le 28 mai, il y a de longues aiguilles, mais beaucoup moins abondantes que dans le n° 45 (*voir* plus loin). Le 31 mai, il y a beaucoup d'aiguilles (moins nombreuses que dans le n° 45, mais un peu plus grosses). Le 21 juin, les aiguilles sont nombreuses et très-longues.

Expérience n° 45.

Le 17 mai, j'ai mis dans un ballon des mêmes solutions que dans les n°s 42 et 43. J'ai agité, puis j'ai introduit une parcelle de sulfate de chaux hydraté artificiel. Le 18 mai, j'ai ajouté une trace de plâtre gâché et séché à l'air. Pas de précipitation. Le 28 mai, il y a dépôt abondant d'aiguilles (ce dépôt date déjà de quelques jours). Le 31 mai, il y a une très-grande quantité d'aiguilles fines. Le 21 juin, les aiguilles sont *très-nombreuses*, mais moins longues et moins grosses que dans le n° 43.

Les expériences précédentes prouvent que la précipitation du sulfate de chaux éprouve un grand retard lorsqu'on l'opère en vase clos. Je ne doute pas qu'elle ne fût indéfiniment empêchée si les appareils ne contenaient aucune trace de ce sel à l'état solide. Le temps que la précipitation met à se produire est fort différent dans les diverses expériences; je crois qu'il a été plus long dans les n°s 43 et 45

que dans le n° 5, parce que le vase qui contenait ce dernier essai était fort petit, présentait conséquemment beaucoup de surface et avait été employé sec; il est donc probable qu'il était recouvert d'une fine poussière contenant un bien plus grand nombre de parcelles de sulfate de chaux que le vase du n° 43, et même que celui du n° 45, qui avait été additionné d'une petite quantité de ce sel beaucoup moins divisé.

Expérience n° 37.

Le 10 mai, dans un tube en W, dont les deux doubles branches ne sont pas dans le même plan, j'ai versé : dans la première branche, 1 volume de solution de soude caustique, et, dans la deuxième, $\frac{1}{2}$ volume d'acide sulfurique d'un titre double de celui de la soude. De cette façon, on a deux liquides de densités différentes qu'on peut mélanger aussi doucement que l'on veut. Après avoir fermé le tube à la lampe, je l'ai chauffé (à 100 degrés environ) dans toute sa longueur en évitant de l'incliner et de mêler les liquides. Cela fait, je l'ai laissé revenir à la température ordinaire, puis je l'ai retourné doucement en le tenant plongé dans l'eau froide. Le mélange s'est fait graduellement et sans dégagement de chaleur appréciable. Il n'y a eu aucun indice de cristallisation. J'ai alors ouvert le tube, qui s'est rempli à l'instant d'une foule de cristaux.

Expérience n° 38.

Le 10 mai, j'ai préparé un tube comme dans le n° 37. J'ai chauffé, refroidi, etc., de la même manière, puis j'ai renversé doucement le tube sous l'eau et je l'ai abandonné ainsi au repos pendant toute la nuit. Le 11 mai, les liquides ne sont point encore tout à fait mélangés, mais ils se sont en partie diffusés l'un dans l'autre; j'agite alors lentement et avec précaution. Pas de cristallisation. J'ouvre le tube;

à l'instant il se dépose une multitude de cristaux. J'ai répété cette expérience et j'ai obtenu les mêmes résultats.

Expérience n° 41.

Le 13 mai, dans un tube en W (pareil à ceux des n°s 37 et 38, mais plus étroit), j'ai introduit des mêmes solutions que dans le n° 37. Après avoir fait bouillir et refroidir, le tube a été retourné doucement et abandonné au repos.

Le 15 mai et le 7 juin les liquides ne sont pas encore mélangés. Il n'y a pas de cristallisation.

Les 8, 11, 13 et 16 juin les liquides paraissent *presque* complétement mélangés. J'agite *légèrement*.

Le 21 juin les liquides paraissent *complétement* mélangés. Il n'y a pas de cristallisation, mais seulement quelques flocons qui sont probablement de la silice gélatineuse. Dans cette expérience, le mélange a donc été excessivement lent et la chaleur dégagée complétement insensible.

Expérience n° 46.

J'avais préparé, depuis quelques jours, un tube en W (comme les précédents), mais non étiré aux extrémités; après l'avoir rempli d'eau, chaque extrémité fut fermée avec un bouchon percé de deux trous laissant passer un tube de verre plongeant jusqu'au fond de la première courbure et un autre plus court ne faisant que traverser le bouchon. En aspirant par les tubes plongeants, on pouvait vider l'appareil, tout en n'y laissant rentrer que la quantité d'air strictement nécessaire. Le 18 mai, je vide l'appareil, j'enlève les bouchons avec précaution et j'introduis séparément les solutions de NaO et de SO^3 précédemment décrites. Je replace les bouchons, et, sans amener les liquides en contact, je les promène séparément sur les parois des bouchons et des extrémités du tube, de manière à dissoudre les quelques parcelles de sulfate de soude que la rentrée de l'air aurait

pu y déposer. Cela fait, je retourne le tube fort doucement (sans l'avoir chauffé, bien entendu) : les liquides ne se mélangent point.

Le 19 et le 30 mai, les liquides ne sont point mélangés. Pas de cristallisation. J'agite alors très-doucement en maintenant l'appareil sous l'eau. Les liquides, en grande partie diffusés, ne produisent aucun dégagement de chaleur appréciable. Pas de cristallisation. Aussitôt après la dernière agitation, j'enlève un des bouchons : il se dépose à l'instant un nombre considérable de cristaux, et l'on sent à la main un dégagement notable de chaleur.

Il suffit de laver un tube en W, comme ceux précédemment employés, et d'y introduire, avec une pipette lavée, des solutions de soude caustique et de SO^3, pour obtenir une solution sursaturée de sulfate de soude. Avec des solutions de sulfate de potasse et de sulfate d'alumine, on obtient aussi de l'alun à l'état sursaturé; mais il faut beaucoup plus de précautions que pour le sulfate de soude. Cela dépend probablement de la plus faible solubilité de l'alun, qui permet à de petits cristaux de ce sel de rester assez longtemps en présence de l'eau de lavage sans s'y dissoudre.

Expérience n° 24.

Le 26 avril, j'introduis dans un appareil à trois fioles les dissolutions suivantes :

1°	$KO.SO^3$	10gr
	Eau distillée	100
2°	$Al^2O^3.3SO^3 + 18HO$	38,24
	Eau distillée	100

Je les fais arriver successivement dans le flaçon à mélange : pas de cristallisation. J'agite : pas de cristallisation.

Le 27 avril, il n'y a point de cristallisation; le 28, point de cristallisation. Je souffle alors dans le tube de caoutchouc pour faire sortir une partie du liquide que je reçois dans un vase lavé, puis séché l'ouverture en bas. J'agite ce liquide d'essai, qui ne produit d'abord aucun précipité, mais, au bout d'*une minute* environ, apparaissent deux ou trois petits cristaux grossissant rapidement; je continue l'agitation et, au bout de *cinq minutes*, le liquide est tout rempli de cristaux d'alun. Je ferme alors à la lampe les trois tubes de verre du flacon à mélange, et je noue le caoutchouc. Le 30 avril, pas de cristallisation; le 1er mars, il y a un énorme cristal placé sous l'orifice du tube de verre qui porte le caoutchouc.

Expérience n° 33.

Le 8 mai, j'ai mis, dans un appareil à trois fioles, les mêmes dissolutions que dans le n° 24. Après l'introduction de chaque liquide dans le vase à mélange, j'ai fermé à la lampe le tube correspondant; j'ai refroidi le vase à mélange avec de l'eau additionnée de quelques morceaux de glace : pas de cristallisation. Le 9 mai, pas de cristallisation, même après longue et violente agitation. Le 11 mai, il y a autour du tube plongeant jusqu'au fond une énorme masse cristalline pareille à celle du n° 24.

Expérience n° 40.

Le 11 mai, dans un tube en W (semblable à celui du n° 37), j'ai introduit séparément des dissolutions de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse. Le tube avait été préalablement lavé avec un mélange de ces deux liqueurs, et était par conséquent recouvert intérieurement d'une foule de petits cristaux d'alun. Après avoir fermé les extrémités à la lampe, j'ai fait chauffer tout le tube, puis je l'ai laissé refroidir. J'ai alors retourné doucement le tube : pas de cristallisation. Le 12 mai, j'ai agité doucement à plusieurs

reprises. Pas de cristallisation. Le 21 juin, après avoir été agité presque tous les jours, le tube ne présentait aucune trace de cristallisation.

Expérience n° 44.

Le 15 mai, dans un tube en W, sec et propre, j'ai introduit des mêmes solutions que dans le n° 40, puis j'ai fait bouillir, etc., comme dans ce numéro : pas de cristallisation. Plusieurs heures après le retournement, le mélange n'était pas encore complet. J'ai alors agité : pas de cristallisation. Le 21 juin, il n'y avait aucune trace de cristallisation, bien que le tube eût été agité presque tous les jours.

Expérience n° 80.

Le 1er juin, j'ai introduit séparément des solutions de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse dans un tube en W *non étiré*. Cela fait, j'ai fermé les extrémités avec des bouchons, j'ai agité les solutions dans leurs branches respectives, puis enfin j'ai opéré le mélange en retournant le tube (sans l'avoir chauffé) : pas de cristallisation. Le 5 juin, il y a un gros cristal au milieu du tube, et plusieurs petits sur la surface d'un des bouchons et le long de la branche vide y attenant. Il est clair que c'est quelque parcelle d'alun, logée dans les pores ou fentes du bouchon, qui a provoqué la cristallisation.

Expérience n° 112.

Le 6 juin, j'ai introduit séparément, dans un tube en W dont les extrémités étaient effilées, des mêmes solutions de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse que précédemment. J'ai fermé les extrémités à la lampe, après les avoir lavées avec quelques gouttes d'eau. J'ai promené ensuite chaque liquide tout le long de la branche qui le contenait. Au bout d'une heure, j'ai retourné le tube (sans l'avoir chauffé) : pas de cristallisation. J'ai agité presque tous les

jours, et cependant il n'y a aucune trace de cristallisation le 21 juin.

On voit que le moindre défaut dans la construction de l'appareil suffit pour déterminer la cristallisation de l'alun. C'est évidemment par suite de défauts de ce genre que les essais, faits avec l'appareil à trois fioles ou avec des tubes fermés par des bouchons, ont toujours fini par donner des cristaux. Cependant, même dans ces appareils imparfaits, la cristallisation ne s'est déclarée qu'après un temps incomparablement plus long qu'au contact de l'air et des poussières qu'il contient. Lorsqu'on parvient, comme dans l'expérience n° 112, à éviter complétement la présence de ces poussières, on obtient une solution sursaturée se conservant indéfiniment.

CHAPITRE III.

SURSATURATION OBTENUE PAR L'ÉVAPORATION A FROID DES SOLUTIONS ORDINAIRES.

Je n'ai point encore eu le temps de faire un très-grand nombre d'expériences en suivant cette méthode; mais celles que j'ai faites me donnent lieu de croire qu'elle est susceptible de s'appliquer à beaucoup de substances.

Expérience n° 18.

Le 20 avril, j'ai introduit dans un tube de verre en V, fermé par un bout, du sulfate de soude cristallisé et une solution presque saturée à froid du même sel. J'ai fait bouillir le tout et j'ai laissé refroidir.

J'ai alors versé dans le tube, et avec précaution, une petite quantité de la *solution ordinaire* presque saturée. Pas de cristallisation. J'ai étiré le tube, et je l'ai fermé à la lampe, après y avoir fait le vide: l'agitation ne provoqua point la cristallisation du liquide. Ayant fait arriver

tout le liquide dans une des branches, je la maintins plongée dans un bain dont la température était comprise entre + 5 et + 10 degrés. La branche vide (simplement mouillée de liquide sursaturé) était à l'air libre par une température de 17°,5 à 18 degrés. Bientôt une mince couche saline blanche se déposa à quelques centimètres au-dessus du niveau du bain réfrigérant, et s'avança lentement vers le fond du tube vide, dans lequel s'étaient rassemblées quelques gouttes de liquide. Quand ces gouttes furent en partie cristallisées, je retirai le tube du bain, et, après avoir légèrement agité pour bien mélanger le liquide de la branche pleine, je renversai brusquement le tube, de manière à amener le liquide sursaturé en contact avec les cristaux de la branche vide. Pas de cristallisation : les cristaux de la branche vide se sont dissous par l'agitation. Dans la branche pleine s'étaient formés de ces larges cristaux qui se déposent vers 7 ou 8 degrés des solutions sursaturées de sulfate de soude, et qui sont décrits par les auteurs comme contenant 7 équivalents d'eau.

Le 1er mai, le liquide qui surnage les cristaux à 7 Aq est complétement pris en masse, et les cristaux à 7Aq sont opaques. Dans la branche vide se trouvent quelques gouttes de liquide; en les amenant au contact du sel de l'autre branche, elles se prennent subitement en masse. J'ignore complétement la cause de cette cristallisation spontanée.

Expérience n° 19.

Le 21 avril, j'ai mis du sulfate de soude dans un tube en V. Chauffé, le sel a fondu et il s'est déposé beaucoup de sel anhydre. J'ai ajouté alors une grande quantité de solution de sulfate de soude ordinaire faite à froid et presque saturée. Point de cristallisation. Après avoir fait le vide, j'ai scellé le tube à la lampe. Le 22 avril, à la suite d'une longue agitation, le sel anhydre est complétement redissous. J'expose la branche pleine à l'action d'un froid de

+ 3 à + 10 degrés. Quand toute la surface de la branche vide est tapissée de sel desséché, je renverse le tube. Pas de cristallisation. Le 24 avril, je refroidis entre zéro et + 5 degrés la branche contenant le liquide. J'agite souvent en promenant le liquide dans les deux branches. Des cristaux à 7Aq se forment en abondance. Je fais alors passer une ou deux gouttes du liquide dans la branche vide. Le 27 avril, je refroidis, à la glace fondante, la partie vide de la branche pleine. Des cristaux se forment dans la branche vide : ils présentent, près de la courbure, l'aspect d'un enduit pulvérulent, mais au fond de la branche vide ils sont transparents et en lames prismatiques. Le sel à 7Aq persiste dans la branche pleine. Après avoir bien mêlé le liquide, je l'amène sur les cristaux de la branche vide. Pas de cristallisation. Les cristaux formés par évaporation touchent ceux à 7Aq, sans les modifier. Le 21 juin, les cristaux à 7Aq, bien que moins nombreux, existent encore. La sursaturation n'a pas cessé.

J'ai répété plusieurs fois, en la variant un peu, l'expérience n° 19, et j'ai toujours obtenu les mêmes résultats. Lorsque j'ouvrais les tubes, soit immédiatement, soit quelques jours après l'expérience, le liquide ne manquait pas de se prendre en masse. On réussit aussi bien sans faire le vide dans les tubes, seulement l'expérience est plus longue.

Expérience n° 31.

Le 5 mai, dans un tube en V, dont une branche était beaucoup plus courte que l'autre, j'ai introduit du sulfate de soude que j'ai fait bouillir avec un peu d'eau ; j'ai ensuite fait refroidir le liquide sursaturé ainsi produit, et j'ai ajouté *treize fois* son volume de solution ordinaire presque exactement saturée. Pas de cristallisation. J'ai placé alors le tube (sans le fermer) sous la cloche pneuma-

tique (1), en présence de potasse caustique. Au bout de peu de jours, un sel blanc a commencé à se déposer sur les parois du tube.

Le 24 mai, j'ai enlevé la cloche et j'ai incliné le tube de manière à redissoudre la majeure partie du sel. La sursaturation n'a point cessé. J'ai alors touché le liquide avec une tige de fer portant une trace de sulfate de soude effleuri à l'air, et j'ai agité; aussitôt il y eut dépôt assez abondant d'aiguilles prismatiques qui, au bout de quelques minutes de repos, atteignirent plusieurs centimètres de longueur et remplirent une grande partie du liquide.

Ces expériences prouvent surabondamment que la solution sursaturée de sulfate de soude ne cristallise pas par le contact de la solution ordinaire.

La sursaturation de l'alun ne cesse pas non plus par le contact de sa solution ordinaire; seulement il faut opérer avec plus de précaution que pour le sulfate de soude, car les petits cristaux d'alun se dissolvent lentement et tendent à se former à la surface des solutions ordinaires concentrées.

On voit aussi que du sulfate de soude ne contenant que $\frac{1}{14}$ de solution sursaturée se concentre dans le vide, sans cesser d'être sursaturé, et que le sel qui se dépose dans ces circonstances se redissout dans le liquide sans en provoquer la cristallisation.

Expérience n° 72.

Le 25 mai, j'ai introduit dans une cornue lavée et encore humide une solution de sulfate de soude incomplétement saturée à froid. J'ai fait communiquer la cornue avec un ballon contenant du chlorure de calcium et de la potasse

---

(1) Faute d'une machine pneumatique, je faisais un vide imparfait avec une petite pompe à main.

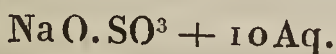
caustique; puis j'ai rempli l'appareil de gaz acide carbonique et fait le vide.

Le 26 mai, il y a sans doute quelque fuite dans les bouchons, car le vide tient mal. Je maintiens la cornue à 28°,5-29 degrés, et je refroidis un peu le col avec quelques gouttes d'éther. Une petite quantité de sel blanc se dépose sur les parois, mais il se redissout bientôt par suite de la condensation des vapeurs.

Le 27 mai, le vide est à peu près détruit et la solution réduite à environ moitié. Il ne paraît pas s'être déposé de sel le long des parois. J'agite le liquide dans la cornue. Pas de cristallisation. Je touche le liquide avec une tige de fer, et aussitôt il se prend en une masse de cristaux.

Expérience n° 74.

Le 27 mai, j'ai coupé le col d'une cornue à 2 centimètres environ de la courbure. J'ai bien lavé la cornue, et j'y ai introduit une dissolution *presque* saturée à froid de



$$NaO.SO^3 + 10Aq.$$

J'ai ensuite placé le tout sous la cloche pneumatique que j'avais préalablement essuyée avec un linge humide. Il s'est déposé un peu de sel dans le col et sur les parois de la cornue.

Le 28, le vide a tenu; il y a toujours une petite quantité de sel sur les parois. Je maintiens le vide toute la journée; le soir, je laisse rentrer l'air avec précaution; j'incline la cornue pour amener le liquide sur le peu de sel qui s'était déposé. Pas de cristallisation. Le contact d'une tige de fer provoque la formation d'une multitude de cristaux.

Expérience n° 120 *bis*.

Le 10 juin, j'ai placé sous la cloche pneumatique trois tubes coudés contenant une solution *très-incomplétement*

saturée de sulfate de soude faite à froid. Soumis au vide, le liquide a bouilli et a projeté quelques gouttes sur la cloche. La température de l'air était de 24 degrés environ. Au bout d'une demi-heure, plusieurs gouttes se sont desséchées en un vernis demi-transparent; d'autres sont devenues opaques et cristallines. Le 11 juin, les gouttes demi-transparentes sont restées telles; elles sont dures et sans apparence de cristallisation; elles ne deviennent pas opaques par le contact du sel ordinaire sec; mais, lorsqu'on les humecte, elles deviennent visiblement cristallines. Deux des tubes ne sont pas assez concentrés pour être sursaturés. Le troisième contient un peu de sel déposé sur ses parois; ce sel se redissout dans le liquide sous-jacent sans le faire cristalliser; mais une trace de sulfate de soude ordinaire détermine le dépôt de nombreux cristaux. Il y avait donc sursaturation dans ce tube.

Expérience n° 121 *bis*.

Le 11 juin, j'ai mis sous la cloche pneumatique trois tubes recourbés contenant une dissolution de sulfate de soude incomplétement saturée à froid.

La température de l'air était de 23 degrés environ. Le 12 juin, il y a beaucoup de sel déposé le long des parois des tubes; ce sel se redissout par l'agitation. Touchés avec une tige, les liquides de deux des tubes cristallisent; le troisième n'est pas assez concentré.

Expérience n° 130.

Le 12 juin, j'ai mis sous la cloche pneumatique un tube coudé contenant une solution de sulfate de soude incomplétement saturée à froid. Le 15 juin, je laisse rentrer l'air; du sel s'est déposé près du liquide en légères croûtes cristallines, et, un peu plus haut, en enduit opaque et pulvérulent. Ces dépôts ne provoquent point, par leur contact,

la cristallisation du liquide; mais une trace de sulfate de soude effleuri à l'air le fait prendre en masse à l'instant.

Ainsi l'évaporation *à froid* suffit pour changer une solution ordinaire de sulfate de soude en une solution sursaturée, et le sel qui se dépose dans ces circonstances est tout à fait différent du sel ordinaire.

Je n'ai point encore réussi à produire une solution sursaturée d'alun en faisant évaporer la solution ordinaire sous la cloche pneumatique; cela tient évidemment à des poussières qui seront tombées dans mes essais. L'expérience suivante (la seule que j'aie encore eu le temps de faire avec des appareils complétement à l'abri des poussières de l'air) me confirme dans l'opinion que la méthode par évaporation peut tout aussi bien s'appliquer à l'alun qu'au sulfate de soude. Cette expérience n'a cependant été qu'en partie réussie, peut-être à cause du trop grand froid appliqué extérieurement à l'appareil, et qui aura provoqué la cristallisation de la masse principale du liquide. Nous avons vu en effet, au n° 141, p. 176, qu'une solution concentrée d'alun se désursature à la température de la glace fondante.

Expérience n° 136.

J'avais introduit, depuis environ une semaine, une solution d'alun, incomplétement saturée à froid, dans un matras à long col, courbé près de sa panse. J'avais fait le vide dans le matras et je l'avais fermé à la lampe. Le 19 juin, je refroidis le col (1) en laissant la panse (contenant le liquide) à la température ordinaire = 17 à 18 degrés. Il y a quelques gouttes de liquide éparses sur les parois du matras. Deux de ces gouttes se dessèchent; mais, peu après, elles absorbent de l'eau et se liquéfient de nouveau. Après

(1) Avec de la glace et aussi avec un mélange de glace et de sel marin.

dix heures d'expérience, il se forme des cristaux sur le bord du liquide. Il y a encore sur les parois des gouttes restées liquides, tandis que tout auprès d'elles du sel cristallin s'est déposé. Il est donc infiniment probable que ces gouttes sont à l'état sursaturé, car autrement elles cristalliseraient comme le sel qui les environne. Le 20 juin, il y a au fond du liquide des cristaux très-reconnaissables d'alun. Je refroidis de nouveau le col avec de la glace. Plusieurs des gouttes précédemment décrites restent liquides, mais une couple d'entre elles se solidifient. Quelques instants après, elles se liquéfient de nouveau au moment où je cesse de refroidir le col du matras.

CHAPITRE IV.

RÉSUMÉ.

Voici les faits principaux qui résultent des expériences consignées dans ce Mémoire.

I. Contrairement à l'opinion émise par M. Jeannel, les solutions sursaturées de sulfate de soude et d'alun ne cristallisent point au contact des solutions ordinaires des mêmes sels. Lorsque cet effet se produit, c'est que, par inadvertance, on a introduit, avec la solution ordinaire, quelques traces de cristaux de sulfate de soude ou d'alun. M. Gernez a déjà démontré, par des expériences directes faites avec soin, cette proposition qui est mise hors de doute par le fait de la préparation d'une solution sursaturée de sulfate de soude au moyen de la *simple évaporation à froid de la solution ordinaire*. Or, si la solution ordinaire faisait cristalliser la solution sursaturée, comment pourrait-on concevoir la formation graduelle de celle-ci au moyen de l'évaporation de celle-là?

II. La sursaturation n'a qu'une étendue limitée; aussi

les solutions sursaturées cristallisent-elles par un abaissement de température suffisant.

III. Plus une solution sursaturée est concentrée, moins est grand le degré de froid nécessaire pour en provoquer la cristallisation.

IV. Au-dessus de la température de cristallisation spontanée, la sursaturation ne cesse qu'au *contact immédiat* de cristaux déjà formés.

V. L'alun et le chlorhydrate de morphine desséchés et déshydratés à chaud prennent l'apparence d'un vernis amorphe qui ne change point d'aspect au contact des mêmes sels hydratés et cristallisés, mais secs. La présence de l'eau libre est nécessaire pour que la cristallisation ait lieu.

VI. La sursaturation d'un sel cesse par le contact d'un de ses isomorphes à l'état cristallisé, pourvu cependant que la solution soit dans un certain état de concentration, dont la grandeur peut varier d'un isomorphe à l'autre.

VII. Le phénomène de la sursaturation n'est pas une propriété particulière aux sels hydratés : on l'obtient, *très-facilement aussi, avec des sels anhydres*. Ceci est en désaccord avec l'opinion de M. Jeannel, dont les expériences n'ont pas sans doute été faites avec toute l'exactitude désirable.

VIII. La solution sursaturée de nitre laisse déposer spontanément des cristaux rhomboédriques qui jouent vis-à-vis du nitre ordinaire un rôle analogue à celui des cristaux à 7Aq du sulfate de soude vis-à-vis de ceux du même sel à 10Aq. Il ne s'agit point ici de différences de composition comme pour le sulfate de soude, qui prend plus ou moins d'eau, mais de deux modifications dimorphiques d'un même sel.

IX. La précipitation du sulfate de chaux est de beaucoup retardée lorsque le mélange du sel soluble de chaux et du sulfate alcalin est fait en vase clos et propre. Je ne doute pas qu'en l'absence *complète* des poussières adhé-

rentes aux instruments ou apportées par l'air, la précipitation ne fût indéfiniment retardée.

X. J'ai trouvé la solubilité du gypse dans l'eau plus faible qu'on ne l'admet généralement. Un litre de solution préparée en présence d'un excès de gypse m'a donné, à très-peu de chose près, $2^{gr},51$ de $CaO.SO^3 + 2Aq$ à la température de $12^{\circ},5$. Le gypse que j'ai employé était blanc, saccharoïde, et provenait des carrières de Champblanc, près Cognac.

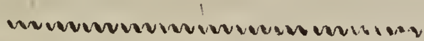
XI. Deux solutions, l'une de soude caustique et l'autre d'acide sulfurique, étant mélangées lentement à froid, dans un tube bien lavé et fermé, ne cristallisent point. Si le mélange était fait à l'air, le sel à 10 Aq se déposerait aussitôt en quantité considérable.

XII. Deux solutions, l'une de sulfate de potasse, l'autre de sulfate d'alumine, étant mélangées dans un tube bien lavé et fermé, ne cristallisent point. Au contact de l'air, il y aurait une abondante précipitation d'alun.

XIII. Un mélange en proportions variables de solutions *saturée* et *sursaturée* de sulfate de soude, étant évaporé à froid, dans le vide ou à la pression ordinaire, dépose sur les parois du vase qui le contient un sel qui ne fait pas cesser, par son contact, la sursaturation du liquide sous-jacent. Ce mélange, concentré dans le vide jusqu'à n'occuper qu'une fraction de son volume primitif, reste à l'état sursaturé et se prend en masse au contact d'une trace de sulfate de soude ordinaire.

XIV. Une solution de sulfate de soude à 10 *équivalents d'eau, faite à froid, évaporée à froid* dans le vide et réduite à une fraction de son volume, est constituée à l'état de sursaturation; elle ne cristallise pas par le contact du sel qui a pu se déposer sur les parois du vase qui la contient, et lorsqu'on l'expose à l'air ou qu'on la touche avec un cristal de sel non modifié, elle se prend aussitôt en une masse cristalline.

XV. Une solution ordinaire d'alun, faite à froid, paraît aussi pouvoir se sursaturer par l'évaporation dans le vide (*voir* p. 211 et 212).



NOUVELLES RECHERCHES SUR LES LOIS DES PROPORTIONS CHIMIQUES, SUR LES POIDS ATOMIQUES ET LEURS RAPPORTS MUTUELS;

PAR M. J. S. STAS.

(Présenté à l'Académie royale de Belgique, le 14 janvier 1865.)

INTRODUCTION.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie trois Mémoires renfermant l'exposé détaillé des travaux que j'ai entrepris au sujet des lois des proportions chimiques, des poids atomiques et de leurs rapports mutuels. J'ai exécuté ces travaux dans le but de soumettre à un nouveau contrôle les résultats que j'ai fait connaître en 1860 dans mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques* (1), et de répondre en même temps à des objections faites contre les conclusions si radicales, je l'avoue volontiers, par lesquelles j'ai cru, après mûre réflexion, devoir terminer ce Mémoire. Autant qu'il m'a été possible de le faire, j'ai résumé dans cette Introduction les différentes questions que j'ai traitées, les résultats auxquels je suis arrivé et les conséquences qui en découlent. J'ai agi ainsi afin de donner à ceux qui ne s'intéressent point aux détails analyti-

(1) Quoique les chimistes n'attachent jamais à l'expression *rapports réciproques* la signification de *rapports inverses* qu'elle a en arithmétique, je l'ai cependant remplacée dans le titre actuel par les mots *rapports mutuels*, afin de rendre la confusion impossible.

ques une idée de l'ensemble de mes travaux, et de dégager les faits de la pensée qui m'a dirigé.

Prout a posé en principe que les poids atomiques de tous les corps simples sont des multiples en nombres entiers de celui de l'hydrogène. Je l'ai déjà dit dans mon précédent travail, l'unité admise par Prout fut bientôt reconnue inexacte; mais l'idée qu'il avait introduite dans la science fut regardée par un grand nombre de chimistes comme parfaitement fondée en fait. M. Dumas notamment, profondément convaincu de l'exactitude du principe de Prout, admit que tous les poids atomiques sont des multiples de celui de l'hydrogène, par 1,00, ou par 0,50, ou par 0,25. Mes recherches sur l'azote, le chlore, le soufre, le potassium, le sodium, le plomb et l'argent, publiées en 1860, m'ont conduit, au contraire, à cette conclusion, « qu'il n'existe point de commun diviseur entre les poids des corps simples qui s'unissent pour former toutes les combinaisons définies. » J'ai considéré, en conséquence, l'hypothèse de Prout comme une pure illusion, et j'ai regardé tous les corps réputés indécomposables comme des êtres distincts n'ayant aucun rapport simple de poids entre eux.

En m'en rapportant aux témoignages publics et privés, ces conclusions, quelque absolues qu'elles semblent, ont été acceptées par un grand nombre de chimistes en Allemagne, en Angleterre et en Italie. Il n'en a pas été de même en France. Le motif de cette différence d'appréciation réside dans la conviction profonde qu'ont produite, dans l'esprit d'un grand nombre de chimistes français, les travaux de mon illustre maître sur le même sujet.

Quelque délicate que soit ma position dans cette question, je vais rechercher le fondement de cette conviction. A cet effet, je me propose d'examiner les observations faites contre les conclusions de mon travail. J'examinerai ensuite le principe qui a inspiré Prout lorsqu'il a émis son hypothèse; je donnerai enfin un résumé des différents travaux

que j'ai entrepris soit pour répondre aux objections, soit pour contrôler mes recherches, soit pour en faire de nouvelles.

A peine mon Mémoire avait-il paru, que M. Marignac s'est empressé d'en donner une analyse dans la *Bibliothèque universelle de Genève* (1), en la faisant suivre de quelques objections contre les conclusions que j'ai déduites de mes expériences, conclusions qu'il trouve trop absolues. Qu'il me soit permis de passer sous silence l'appréciation que le célèbre chimiste génevois a faite de mon travail, pour arriver directement à ses observations. Je les cite pour la plupart *in extenso*, afin de mettre chacun à même de les apprécier. « Si j'ai rappelé, dit M. Marignac (2), à côté des nombres de M. Stas, ceux que j'avais obtenus autrefois, ce n'est point dans le but unique d'en signaler le grand rapprochement; il me semble qu'on peut en tirer une conséquence importante. Je puis bien reconnaître, après avoir étudié le beau travail de ce savant, qu'il a apporté dans ses expériences des soins infiniment plus minutieux que ceux que j'avais cru devoir prendre, soit pour la purification des corps soumis à ses recherches, soit pour l'exactitude des pesées, soit pour toutes les précautions qui pouvaient être imaginées dans le but d'écarter toute cause d'erreur. Ses résultats offrent donc beaucoup plus de garanties d'exactitude que les miens, et cependant on voit combien peu ils en diffèrent, et l'on remarquera surtout qu'ils ne sont point en moyenne plus rapprochés que les miens des chiffres calculés d'après la loi de Prout. Il me semble qu'il est permis de conclure de là que, si après de nouveaux perfectionnements apportés soit dans les moyens de purification des corps, soit dans les méthodes expéri-

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles* (nouvelle période), t. IX, année 1860, p. 97.

(2) *Archives des Sciences physiques et naturelles* (nouvelle période), t. IX, année 1860, p. 105.

mentales, quelque chimiste vient plus tard à reprendre la même série d'expériences avec de plus grandes garanties encore d'exactitude, la différence qui pourra se manifester entre ses résultats et ceux de M. Stas sera très-probablement du même ordre que celle qui existe entre ceux-ci et les miens, et qu'il n'en ressortira pas un accord plus grand avec la loi de Prout.

» Mon opinion sur ce point étant énoncée, on s'étonnera peut-être que je ne me range pas entièrement aux conclusions admises par M. Stas, savoir qu'on doit considérer la loi de Prout comme une pure illusion, et regarder les corps indécomposables de notre globe comme des êtres distincts n'ayant aucun rapport simple de poids entre eux. Qu'on me permette, ajoute M. Marignac, quelques observations sur ces conséquences, qui me paraissent trop absolues; elles porteront sur deux points distincts.

» Et d'abord, j'avoue que je ne serai convaincu de l'exactitude d'un poids atomique, ou plutôt que je ne me ferai une idée nette du degré de confiance qu'elle mérite, que lorsque ce poids aura été obtenu par plusieurs méthodes absolument indépendantes les unes des autres, reposant sur l'analyse de plusieurs composés tout à fait distincts. »

Je partage entièrement l'opinion de M. Marignac sur ce point, et ce qui le prouve, c'est que, dans mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*, j'ai donné des éléments absolument indépendants pour calculer le poids atomique de l'argent, quoique cependant mes expériences eussent pour but principal la détermination des rapports des poids atomiques et non pas les poids atomiques eux-mêmes. Du reste, on le verra plus loin, j'ai essayé de satisfaire au désir exprimé par M. Marignac.

« J'ajoute expressément, continue M. Marignac, que j'entends par des méthodes différentes celles qui reposent sur l'analyse ou la synthèse de composés absolument distincts, et non pas seulement celles qui ne diffèrent que par

la manière de faire réagir les mêmes composés. Ainsi, lorsque, dans mon premier travail, j'ai invoqué comme preuve d'exactitude la coïncidence du rapport observé entre l'argent et le chlorure de potassium avec celui que l'on aurait calculé d'après d'autres expériences, donnant le rapport direct entre le chlore et l'argent, ou lorsque M. Stas invoque comme un contrôle de la synthèse de l'azotate d'argent les expériences par lesquelles il a déterminé le rapport proportionnel entre cet azotate et le chlorure de potassium relié lui-même directement à l'argent, je ne vois là qu'une confirmation de l'exactitude avec laquelle ont été faites les expériences, mais nullement celle de la méthode expérimentale elle-même. »

Je ne puis partager sur ce point l'opinion de mon célèbre contradicteur. La concordance des résultats obtenus à l'aide de ce contrôle prouve non-seulement que les expériences ont été faites avec exactitude, mais encore que la synthèse de l'azotate d'argent, de même que la composition normale de ce sel, ne se concilient pas avec la loi de Prout. En effet, pour échapper à cette conséquence nécessaire, M. Marignac est obligé de faire *une hypothèse qui est la négation du principe sur lequel repose la détermination des poids atomiques*.

« Si, par une cause quelconque, dit-il, l'azotate d'argent dans les conditions les plus normales de sa préparation ne renferme pas ses éléments dans les proportions rigoureuses de leurs poids atomiques, toutes les méthodes les plus exactes appliquées à son analyse ou à sa synthèse donneront avec la même inexactitude le rapport de ces poids.

» C'est là en effet la cause principale du doute qui règne encore dans mon esprit. Il ne m'est pas absolument démontré que bien des corps composés ne renferment pas constamment et normalement un excès, très-faible sans doute, mais sensible dans des expériences très-délicates, de l'un de leurs éléments. »

L'objection de M. Marignac signifie qu'il n'est pas démontré que, dans les combinaisons chimiques stables (et j'admets que l'azotate et le sulfure d'argent sont dans ce cas), les éléments qui les constituent sont exactement et d'une manière invariable dans le rapport de leurs poids atomiques. Il me semble que cette opinion, si elle est fondée en fait, conduit au renversement de toutes les notions fondamentales; la loi des proportions définies, la loi des proportions multiples, cessent d'être des lois mathématiques, elles deviennent forcément des lois limites. L'hypothèse de l'existence d'atomes n'a plus de raison scientifique d'être; en effet, elle n'a d'autre fondement solide que la *constance réelle et non point virtuelle* des combinaisons, et l'*invariabilité réelle et non point virtuelle* des rapports en poids des éléments qui les forment.

Je ne dissimule pas que parmi les notions fondamentales de la Chimie il en existe une foule, comme dans toutes les autres sciences, que l'on a admises comme étant démontrées, et qui sont bien loin de l'être. Examinons donc ce qui en est pour la loi des proportions définies. Elle repose sur les analyses et les synthèses exécutées depuis un siècle bientôt. Ces deux données ne me semblent laisser aucun doute, même pour l'esprit le plus exigeant, sur l'exactitude du fait généralement admis de la constance de toute combinaison; mais la constance de composition de toute combinaison ne prouve pas que les rapports en poids, que leurs éléments observent, doivent se maintenir d'une manière absolue dans des combinaisons avec d'autres corps. Ainsi la composition du sulfure et du sulfate de baryum peut être constante, sans que pour cela le rapport en poids du soufre au baryum dans le sulfure soit absolument identique au rapport que ces mêmes corps présentent entre eux dans le sulfate de baryum. Le caractère fondamental que l'on observe dans certaines doubles décompositions, c'est-à-dire le *maintien de la neutralité* du liquide au sein duquel ce

phénomène s'est accompli, et qui a porté Wenzel, il y a un siècle bientôt, à supposer l'existence d'une loi, ne démontre pas rigoureusement que les rapports relatifs des métaux alcalins et terreux qui se remplacent dans une quantité donnée d'un même acide sont les mêmes pour tous les acides, pas plus que *l'altération de cette neutralité* ne démontre que ces rapports relatifs ne sont pas les mêmes.

Les travaux de Wollaston et de Gay-Lussac, sur lesquels on s'est appuyé au commencement de ce siècle, n'offrent point le degré de précision voulu pour en déduire avec certitude que l'hypothèse de Dalton, connue sous le nom de *loi des proportions multiples*, est l'expression d'une *loi mathématique* ou simplement d'une *loi limite*.

Lorsqu'on pèse bien toutes les raisons qui ont guidé les chimistes pour considérer la loi de Wenzel et l'hypothèse de Dalton comme des vérités démontrées, on reste convaincu qu'ils se sont plutôt basés sur la constance de composition des combinaisons que sur une démonstration expérimentale rigoureuse de ces lois. En se plaçant au point de vue strict des principes, on peut donc révoquer en doute qu'il soit prouvé que les corps composés, produits dans les conditions normales de leur formation, renferment leurs éléments dans les proportions rigoureuses des poids de leurs atomes. Du moment que les lois des proportions chimiques peuvent être envisagées comme des *lois limites*, quelque improbable que cela soit, les partisans de l'hypothèse de Prout peuvent supposer, comme le fait M. Marignac, que si les poids atomiques déterminés à l'aide de l'expérience ne coïncident pas exactement avec l'hypothèse du chimiste anglais, cet écart provient de ce que les combinaisons ne renferment pas leurs éléments dans les rapports exacts de leurs poids atomiques. Dans ce cas, tout moyen de soumettre la loi de Prout à une vérification expérimentale échappe à nos investigations. La détermination des poids atomiques perd également de l'importance qu'on a

attribuée jusqu'ici à ces poids comme *constantes de la nature*, parce qu'on a la certitude *à priori* que l'expérience la plus exacte ne peut fournir que des *poids atomiques moyens ou limites*, et non plus les vrais rapports des poids des atomes.

Mais si, à mon tour, j'examine la base sur laquelle repose l'hypothèse de Prout et la probabilité de son exactitude, avec la rigueur que j'ai mise à chercher à me convaincre si les lois des proportions chimiques sont démontrées comme lois mathématiques, j'arrive à d'autres incertitudes que celles que la méthode scientifique stricte laisse au sujet des lois fondamentales des combinaisons chimiques. M. Marignac l'a rappelé, le principe qui a porté Prout à émettre son hypothèse est celui de l'unité de la matière. Le chimiste anglais a cru voir cette unité dans l'hydrogène. Je l'ai déjà dit, les travaux de M. Penny, de Glasgow, et de M. Marignac, ont prouvé qu'elle est de moitié au moins trop grande en ce qui concerne le chlore. M. Marignac et M. Dumas ont démontré le même fait pour le baryum; de plus, leurs recherches ont établi qu'elle est quatre fois trop grande pour le strontium; enfin, je crois avoir démontré qu'elle est huit fois trop grande pour le potassium, et au moins seize fois trop grande pour l'azote.

Je le sais, de l'inexactitude du choix de l'unité admise par Prout ne résulte pas nécessairement le renversement de son hypothèse, car l'idée de Prout est indépendante de la grandeur de l'unité, comme M. Marignac l'a fait observer le premier. En effet, l'hypothèse subsiste, soit qu'elle s'applique à des corps existants, connus ou non, soit même à une matière première n'ayant plus d'existence actuelle. En admettant ces considérations comme fondées, je suis naturellement conduit à examiner en principe la légitimité des conclusions des chimistes qui s'appuient sur l'expérience pour considérer l'hypothèse comme l'expression d'une loi naturelle probable.

Lorsqu'on remonte à l'origine de l'hypothèse, on s'aperçoit immédiatement qu'elle doit sa source à un préjugé, ou, si l'on veut, à une opinion préconçue concernant la *simplicité des lois de la nature*. Pendant longtemps les chimistes comme les physiciens, dès l'instant qu'ils ont vu certains faits se reproduire avec une *apparence* de régularité, ont cru à l'existence d'une loi naturelle susceptible d'être exprimée par une relation mathématique *simple;* de plus, ils ont contracté l'habitude de considérer la loi comme démontrée du moment qu'ils avaient exécuté ou des pesées ou des mesures qui ne s'en écartaient pas trop. La confiance dans le préjugé était telle, qu'ils attribuaient invariablement, soit à la méthode d'observation, soit à l'erreur inévitable dans l'expérience, les différences qu'ils observaient. Cette tendance de l'esprit, et je dirai volontiers des plus grands esprits, a fait considérer comme lois mathématiques rigoureusement démontrées la loi de Boyle ou de Mariotte, la loi de Gay-Lussac concernant la dilatation des gaz par la chaleur, la loi de Dulong et Petit relative aux chaleurs spécifiques des corps : on sait cependant aujourd'hui à ne pas en douter que ce sont des lois limites, si tant est même qu'on puisse maintenir comme telle la relation établie par Dulong et Petit entre les poids atomiques et les chaleurs spécifiques.

C'est à cette même tendance, d'ailleurs très-naturelle, qu'on doit l'hypothèse de Prout. Il me serait par trop aisé de prouver que le chimiste anglais s'est contenté d'*à peu près*, autorisés peut-être à son époque, pour conclure que les faits se conciliaient avec son opinion. Je rendrai plutôt hommage au but élevé qu'il s'est proposé en l'émettant; mais aujourd'hui nous avons le droit et le devoir même d'être plus exigeants envers les partisans de son hypothèse. Quoique cet exposé serve de réponse aux objections de M. Marignac, je n'examinerai pas non plus si ses admirables travaux nous autorisent à admettre la probabilité de

l'exactitude de la loi de Prout. J'aurais mauvaise grâce à le faire, puisque le célèbre chimiste génevois ne croit pas plus que moi qu'on parvienne à concilier l'expérience avec l'hypothèse de Prout. Il ne me reste donc pour cet examen que les recherches publiées par M. Dumas; c'est d'ailleurs sur elles que tous les partisans de l'hypothèse de l'unité de la matière se fondent pour la considérer comme l'expression d'une loi naturelle. Je vais examiner avec une réserve que les chimistes voudront bien apprécier, je l'espère, si les résultats consignés dans son *Mémoire sur les équivalents des corps simples* démontrent la loi ou la rendent probable.

Si l'on en excepte une ou deux, toutes les déterminations consignées par M. Dumas dans ce travail reposent sur les poids atomiques de l'argent et du chlore représentés respectivement par 108 et par 35,5. Aucune de ces deux valeurs n'a été fixée expérimentalement par lui. Il les a déduites des travaux de M. Marignac, qui, reliant l'argent au chlore directement par la synthèse du chlorure et l'analyse du chlorate d'argent, et indirectement par le chlorure et le chlorate de potassium, a trouvé de 107,91 à 107,92 pour le poids atomique de l'argent, et 35,455 pour le poids atomique du chlore. A la vérité, mon illustre maître a cherché si la composition du chlorure d'argent peut se représenter par le rapport de 108 à 35,50, et il a trouvé en effet qu'il en est ainsi; mais en admettant même ce fait, du reste fort contestable, en résulte-t-il que les poids atomiques de l'argent et du chlore sont respectivement 108 et 35,5? Évidemment non; car tous poids atomiques de ces deux corps, qui sont entre eux rigoureusement dans le même rapport, satisfont à la condition de la composition.

Pour que les conséquences que l'on déduit du rapport de 108 à 35,50 soient légitimes, il faut donc avoir démontré *à priori* que ces chiffres représentent les véritables poids atomiques de l'argent et du chlore. Or, les travaux de M. Ma-

rignac et les recherches publiées postérieurement par d'autres chimistes ne permettent point de considérer ce fait comme prouvé. Des déterminations qui méritent le plus de confiance, il ne résulte même pas qu'il soit probable.

Lorsque M. Marignac a tenté la synthèse du chlorure et l'analyse du chlorate d'argent, pour déduire de ces deux données le poids atomique de leurs éléments en fonction de l'oxygène, il a signalé dans l'analyse du chlorate une cause d'erreur dont l'effet est plutôt d'augmenter le poids atomique que de le diminuer. J'ai constaté la même cause d'erreur, comme je l'expose plus loin. Et cependant le résultat est en sens inverse de celui que la cause d'erreur devrait produire; au lieu de conduire à un chiffre supérieur à 108, il a donné 107,91. Les travaux de M. Marignac, interprétés dans le sens de ses propres observations, ne nous autorisent donc point à admettre comme démontré, ni même comme probable, que le poids atomique de l'argent est 108 et celui du chlore 35,50. Mais je vais supposer pour un moment que je m'abuse dans mes appréciations : la base sur laquelle M. Dumas a fondé ses déterminations étant donc admise, ses recherches *prouvent*-elles que les poids atomiques des corps sur lesquels mon illustre maître a opéré sont bien réellement multiples par 1,00, par 0,50 ou par 0,25? Je ne le pense pas. En effet, quelles que soient son habileté et sa pénétration bien connues pour découvrir et éviter les causes d'erreur dans l'expérience, les quantités de matières employées n'ont jamais été assez grandes pour que les résultats obtenus puissent renfermer en eux les éléments d'une démonstration. Mon opinion, mûrement réfléchie, n'a jamais varié à ce sujet. Lorsqu'on veut démontrer que les poids atomiques sont multiples par 1,00, ou par 0,50, ou par 0,25, il me semble évident que dans ce cas les résultats d'où l'on déduit ces conséquences doivent rester constants dans la décimale de chacun de ces

facteurs. Ainsi, pour rendre ma pensée plus claire, je dirai : pour qu'on puisse considérer comme prouvé que certains poids atomiques sont multiples de 0,25, il faut que *dans l'expérience* la deuxième décimale de la valeur du poids atomique reste constante. En agissant autrement, on déduit la loi de l'hypothèse et non pas de l'expérience.

Or, en examinant à ce point de vue les déterminations faites par M. Dumas, on reste convaincu que, quelque admirable que soit leur degré de précision, elles ne satisfont point suffisamment à ces conditions. A mon avis, elles ne peuvent même pas y satisfaire ; car, en supposant absolument pures les matières sur lesquelles il a opéré, comment faire la part du fait naturel ou de la loi, et de l'erreur de l'observation, lorsque cette erreur est aussi grande dans la majeure partie des cas que la différence qu'il s'agit de constater?

On ne peut donc pas se fonder sur ces déterminations pour considérer l'hypothèse de Prout comme étant l'expression d'une loi naturelle probable, et moins encore d'une loi démontrée, pour les corps auxquels ces déterminations s'appliquent.

Si les observations que je viens de présenter sont exactes, la démonstration de l'hypothèse, qui incombe à celui qui la proclame une vérité naturelle, sera d'autant plus difficile à faire qu'on diminuera davantage l'unité. Les chimistes qui abaissent cette unité, à mesure que l'expérience rigoureuse démontre le peu de fondement de l'unité proposée, se méprennent donc étrangement sur les conséquences des principes qu'ils posent.

Mais, je le reconnais, tout ce que l'on peut objecter contre la loi de Prout ne peut remplacer la démonstration rigoureuse de la loi des proportions définies, démonstration qui incombe à ceux qui se basent sur elle pour déclarer non fondée l'hypothèse du chimiste anglais. L'objection de M. Marignac, qui doute que les corps composés

renferment leurs éléments dans les proportions rigoureuses de leurs poids atomiques, subsiste donc dans toute sa force, et conserve la valeur que lui donne l'autorité de son nom. Il résulte de tout ce qui précède, que le problème que j'ai essayé de résoudre n'est pas susceptible d'une solution rigoureuse, tant que je n'aurai pas prouvé par de nouvelles expériences que la loi des proportions définies est l'expression d'une relation mathématique.

Ces considérations m'ont porté à tenter une démonstration rigoureuse de cette loi, quelque difficile, inabordable même que m'ait paru d'abord le problème. Telle qu'elle est généralement entendue, elle se compose de deux vérités naturelles distinctes, quoique l'une, à proprement parler, ne soit que la conséquence de l'autre. Ces vérités sont la constance de composition de toute combinaison et l'invariabilité des rapports en poids des éléments formant toutes les combinaisons. Quoique, à mon sens, il ne reste aucun doute sur la constance de composition des combinaisons chimiques, j'ai cherché néanmoins si la composition des corps dits *stables* n'est point fonction, *dans une limite très-étroite*, des conditions dans lesquelles les combinaisons se forment, telles que la *température* et la *pression*. J'ai abordé ensuite le problème de la loi dans toute sa généralité. En y réfléchissant, on s'aperçoit qu'on peut arriver à sa solution par deux moyens différents : par la voie directe, et par la voie indirecte qui résout à la fois la question de la loi des proportions définies et celle de l'hypothèse de Prout. J'entends par voie directe celle par laquelle on démontre que le rapport de poids que tous les corps observent en s'unissant entre eux, un à un, un à deux, etc., reste invariable.

Dans le premier Mémoire ci-joint, intitulé : *Recherches nouvelles sur les lois des proportions chimiques*, sont consignées les expériences que j'ai tentées pour résoudre ces problèmes importants. Ce Mémoire se compose de deux

Parties : la première a pour titre : *De la constance de composition des combinaisons dites stables*. Dans le but de résoudre la question de savoir si, lors de la formation des corps composés, la pression ou la température exercent une influence sur les rapports qu'observent entre eux les éléments qui les constituent, j'ai repris la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure d'ammonium, qui a déjà fait de ma part l'objet de si longues investigations. J'ai choisi ce moyen, parce qu'il permet de faire intervenir comme condition de formation tantôt la température, tantôt la pression, et ensuite parce que l'opération peut être exécutée avec une précision qui touche à l'exactitude mathématique.

Les résultats auxquels je suis arrivé prouvent que, dans la limite dans laquelle j'ai dû me renfermer pour rendre l'expérience possible, *la température n'exerce aucune influence sur la composition du chlorure d'ammonium et sur la composition du chlorure d'argent; ils démontrent que la pression est sans influence aucune sur la composition du chlorure d'ammonium*. En effet, le rapport proportionnel entre le chlorure d'ammonium et l'argent est représenté par une *constante,* quel que soit le mode de formation du chlorure ammonique ou du chlorure argentique.

La deuxième Partie de ce Mémoire est intitulée : *De l'invariabilité des rapports en poids des éléments formant les combinaisons chimiques*. Pour résoudre ce problème, j'ai recherché si, dans les corps binaires et dans les corps ternaires, ayant chacun *deux éléments communs*, les éléments communs existent invariablement dans les mêmes rapports en poids; autrement dit, si dans deux corps AB et ABC, les rapports en poids de A à B sont exactement les mêmes dans AB que dans ABC. Dans cette intention, j'ai institué trois séries de recherches; les résultats auxquels elles m'ont conduit sont consignés dans trois Notices intitulées : 1° *Recherches sur la transformation de l'iodate*

d'argent en iodure, sous l'influence de l'acide sulfureux, faites dans le but de constater si le rapport en poids de l'iode à l'argent est le même dans ces deux corps; 2° *Recherches sur la transformation du bromate d'argent en bromure, sous l'influence de l'acide sulfureux, faites dans le but de constater si le rapport du brome à l'argent est le même dans les deux corps;* 3° *Recherches sur la transformation du chlorate d'argent en chlorure, sous l'influence de l'acide sulfureux, faites dans le but de constater si le rapport en poids du chlore à l'argent est le même dans ces deux corps.* Il résulte de ces trois séries de travaux que, sous l'influence de l'acide sulfureux, l'iodate, le bromate, le chlorate d'argent *produits dans les conditions normales de leur formation* peuvent être ramenés à l'état d'iodure, de bromure, de chlorure, *sans qu'une fraction, quelque minime qu'elle soit, d'iode, de brome, de chlore ou d'argent devienne libre.* L'invariabilité des rapports en poids des éléments qui constituent ces composés est donc démontrée.

De la combinaison des deux ordres de faits que je viens d'essayer de prouver découle nécessairement que les corps s'unissent dans des rapports absolument fixes et invariables, que ces rapports sont de véritables *constantes,* et que les lois des proportions chimiques qui ont servi de base expérimentale à l'*hypothèse atomique* sont des lois mathématiques, comme les chimistes l'ont admis depuis bientôt un demi-siècle. La conséquence légitime que je puis en déduire est donc que les composés produits dans les *conditions normales de leur formation* doivent NÉCESSAIREMENT renfermer leurs éléments *simples* dans les proportions rigoureuses de ces *constantes.* Ces recherches, qui ont été d'une exécution très-laborieuse et très-délicate, m'autorisent à dire : le doute soulevé par M. Marignac au sujet de la synthèse de l'azotate et du sulfure d'argent n'est point fondé en principe, et les objections que le célèbre chimiste

génevois en a déduites ne sont pas plus fondées que le doute lui-même.

J'ai dit plus haut qu'on peut essayer une démonstration de la loi des proportions définies par une voie indirecte. J'entends, par voie indirecte, le moyen qui consiste à rechercher si le poids atomique d'un même corps reste invariable lorsqu'il est déterminé, non-seulement à l'aide de méthodes indépendantes, mais à l'aide de corps différents. En effet, les poids atomiques fixés dans ces conditions ne peuvent être identiques qu'autant qu'il y ait invariabilité dans le rapport en poids des éléments des combinaisons, c'est-à-dire qu'autant que la loi des proportions chimiques ne soit pas une loi limite. Quoiqu'on puisse prouver *à priori* que la voie indirecte ne peut conduire à une démonstration rigoureuse, je l'ai tentée néanmoins, parce qu'elle renferme en elle-même la solution de l'hypothèse de Prout, qui a été le but de mon travail.

Afin de rendre la preuve aussi rigoureuse que les conditions le permettent, j'ai cru indispensable de changer radicalement le *système de synthèse et d'analyse* employé par tous les chimistes. Jusqu'à ce moment les synthèses, comme les analyses, ont été faites par *différence*. Cette méthode pour la synthèse présuppose que le poids de l'élément employé se trouve *intégralement* dans le composé dans lequel on l'engage, et de plus que le composé produit et qu'on pèse ne renferme absolument que le corps simple ou complexe que l'on a combiné au premier. De même, pour l'analyse, elle présuppose que la différence représente absolument le poids de l'autre élément simple ou complexe combiné. Dans ce système, l'opération d'analyse ou de synthèse ne renferme point en elle-même le moyen de bien préciser l'erreur qu'elle comporte. Elle ne permet de se faire une idée de l'exactitude du résultat que par la *répétition* faite un grand nombre de fois de la même opération; encore, dans ce cas, est-il *impossible de faire*

la part de l'erreur constante. La méthode par différence présente également l'inconvénient de ne pas fournir, par l'opération même, une idée de la pureté de la matière ou des matières mises en expérience. Pour tous ces motifs, j'ai pensé que dans les synthèses et les analyses qui ont pour but la détermination des poids atomiques, il faut employer une méthode dans laquelle on fixe, par l'expérience même, outre le poids de chaque élément séparé, le poids des éléments réunis. Ainsi, pour une synthèse de deux corps A et B, il faut qu'on détermine le poids de A, le poids de B, et qu'après leur union on pèse AB produit ; et de la même manière, dans l'analyse d'un composé ABC, lorsqu'on veut connaître le rapport de AB à C, on doit déterminer séparément le poids de ABC, le poids de AB et le poids de C qui en dérivent. Ce n'est qu'en tant qu'on réalise ces conditions, qu'on peut mesurer exactement la limite d'erreur que comportent toutes les opérations.

J'ai appliqué rigoureusement ce système à la synthèse de l'iodure et du bromure d'argent et à l'analyse de l'iodate de ce métal ; pour des motifs que j'indique dans mon travail, j'ai échoué dans l'application complète que j'ai essayé d'en faire à l'analyse du bromate et du chlorate d'argent. On conçoit du reste que ce ne sera que très-exceptionnellement qu'on pourra réaliser ces principes dans toute leur rigueur à la synthèse et à l'analyse des corps. Les résultats auxquels je suis arrivé sont consignés dans le deuxième Mémoire intitulé : *Recherches nouvelles sur les poids atomiques de l'argent, de l'iode, du brome et du chlore, faites dans le but de constater si le poids atomique de l'argent, déterminé à l'aide de ces trois corps, est le même et si ces poids atomiques sont conformes à l'hypothèse de Prout*. Ce Mémoire se compose de neuf Notices suivantes :

1° *Des systèmes employés pour faire des synthèses et des analyses.*

2° *Synthèses par différence de l'iodure d'argent.*

3° *Synthèses par somme et synthèses complètes de l'iodure d'argent.*

4° *Synthèse par différence du bromure d'argent.*

5° *Synthèses par somme et synthèses complètes du bromure d'argent.*

6° *Analyses complètes de l'iodate d'argent.*

7° *Analyse par différence de l'iodate d'argent.*

8° *Analyses par différence du bromate d'argent.*

9° *Analyses par différence du chlorate d'argent.*

Les conséquences qui découlent de ces longs et pénibles travaux sont que la composition de l'iodure, du bromure et du chlorate d'argent, déterminée, il y a vingt années déjà, par M. Marignac, est rigoureusement exacte; que la composition de l'iodure d'argent est absolument inconciliable avec l'hypothèse de Prout; que la composition de l'iodate, du bromate et du chlorate ne se concilie pas davantage avec cette hypothèse; que le poids atomique de l'argent, déduit de ces *trois données indépendantes entre elles*, est presque absolument le même, et se confond avec le poids atomique déduit de la synthèse du chlorure et de l'analyse du chlorate faites par M. Marignac, de la synthèse du sulfure et de l'analyse du sulfate exécutées par moi.

En effet, le poids atomique de l'argent est en *moyenne* :

1° D'après les synthèses du chlorure et les analyses du chlorate faites par M. Marignac	107,915
2° D'après mes synthèses du sulfure et mes analyses du sulfate	107,920
3° D'après mes synthèses de l'iodure et mes analyses de l'iodate.........................	107,928
4° D'après mes synthèses du bromure et mes analyses du bromate......................	107,921
5° D'après mes synthèses du chlorure et mes analyses du chlorate......................	107,937

Si le doute que M. Marignac a soulevé au sujet des syn-

thèses du sulfure et de l'azotate d'argent n'avait reçu de solution satisfaisante par les essais directs auxquels j'ai soumis la loi des proportions chimiques, la concordance que présente le poids atomique de l'argent déterminé à l'aide de *quatre données absolument indépendantes entre elles*, suffirait, me semble-t-il, pour le dissiper à jamais.

Enfin j'avais à cœur de soumettre les autres résultats, consignés dans mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques,* à une nouvelle vérification, en me servant de méthodes différentes et indépendantes, surtout après avoir été accusé de tourner le dos à la vérité et au progrès (1). Parmi les corps qui ont fait l'objet de mes investigations, l'azote est celui dont le poids atomique s'écarte le plus de la loi de Prout, en considérant, bien entendu, la valeur relativement faible de son poids. D'après cette hypothèse, son poids atomique est représenté par 14,00. Or, j'ai trouvé qu'il est égal à 14,06 en le déduisant du chlorure d'ammonium, supposant, bien entendu, par hypothèse toute gratuite, que le rapport de l'hydrogène à l'oxygène est comme 1 : 16,00; et j'ai trouvé qu'il est au maximum 14,046 et en moyenne 14,041 en le déduisant de la synthèse de l'azotate d'argent. J'aurais désiré soumettre ces résultats à un contrôle direct par l'analyse de l'oxyde azoteux exécutée d'après le système exposé plus haut, c'est-à-dire en pesant le composé et chacun de ses éléments isolés. Malheureusement jusqu'ici je n'ai trouvé aucun mécanicien qui ait osé entreprendre la construction de l'appareil dans les conditions que je crois indispensables pour la réussite de l'expérience.

Ce moyen me faisant défaut, j'ai eu recours à une voie indirecte qui fournit des résultats extraordinairement concordants et certains, lorsqu'on se donne la peine de l'appli-

(1) *Cosmos*, 1860, t. XVII, p. 656.

quer à des composés dans lesquels entrent des éléments variables à côté d'éléments constants. J'ai cru trouver ce moyen dans la *transformation des chlorures en azotates.* Cette méthode a d'ailleurs été pratiquée par M. Penny, de Glasgow. Les chlorures sur lesquels j'ai opéré sont ceux de potassium, de sodium et de lithium. J'ai refait également de *nouvelles synthèses* de l'azotate d'argent, afin de pouvoir contrôler mes anciennes expériences, et déduire avec certitude le poids atomique de l'azote du rapport des poids de chlorure et d'azotate produits par une unité de poids d'argent. Pour le lithium, j'ai vérifié à l'aide de recherches nouvelles son poids atomique, déterminé il y a trois années par M. Carl Diehl, et confirmé plus tard par les travaux de M. Troost.

On conçoit en effet que par la transformation d'un chlorure en azotate, ou par la détermination du rapport des poids de chlorure et d'azotate obtenu à l'aide d'une unité de poids de métal, on doit pouvoir vérifier l'exactitude d'un poids atomique donné de l'azote, si le poids atomique des éléments composant le chlorure est suffisamment déterminé.

D'après la loi des proportions chimiques, et d'après la composition des azotates, la différence entre le poids d'une molécule d'un chlorure et celui d'une molécule de l'azotate correspondant doit être égale à une *constante* représentée par la différence existant entre le poids atomique du chlore et la somme des poids de 1 atome d'azote et de 3 atomes d'oxygène. En prenant, conformément à l'hypothèse de Prout, le chlore $= 35{,}50$, l'azote $= 14{,}00$ et l'oxygène $= 16{,}00$, la constante doit être égale à $26{,}50$.

Dans le troisième Mémoire, intitulé : *Recherches faites dans le but de déterminer et de contrôler les poids atomiques de l'azote, du brome, du chlore, de l'argent, du lithium, du potassium et du sodium,* sont consignés tous les travaux auxquels je me suis livré pour résoudre ces dif-

férentes questions. Ce Mémoire se compose de quinze Notices; il est sans intérêt de les citer toutes ici. Les principales sont intitulées : 5° *Du chlorure de potassium employé dans les déterminations, et détermination du rapport proportionnel entre le chlorure et l'azotate de potassium*; 7° *Du chlorure de sodium employé dans les déterminations, et détermination du rapport proportionnel entre ce chlorure et l'azotate de sodium*; 9° *Du chlorure de lithium employé dans les déterminations*; 11° *Du moyen employé pour la détermination du rapport proportionnel entre le chlorure de lithium et l'argent*; 13° *Du moyen employé pour la détermination du rapport proportionnel entre le chlorure et l'azotate de lithium*; 14° *Nouvelles synthèses de l'azotate d'argent.*

Les résultats remarquablement concordants auxquels me conduisent les travaux exposés dans ces Notices démontrent que, prenant le potassium = 39,00, ou 39,125 ou 39,250, le sodium = 23,00, le lithium = 7,00, l'argent = 108,00, la différence entre le poids d'une molécule de chlorure d'un de ces métaux et l'azotate qui lui correspond n'est pas une *constante*, comme elle doit l'être d'après la loi des proportions chimiques, et de plus qu'elle n'est pas égale à 26,50.

En effet, pour le potassium, suivant qu'on prend K = à 39,000, ou 39,125, ou 39,250, cette différence est comprise entre ......26,553 et	26,640
Pour le sodium, cette différence est de.........	26,561
Pour le lithium, cette différence est de.........	26,603
Pour l'argent, cette différence est de...........	26,607
Au lieu de.................................	26,500

Ces travaux établissent au contraire que la différence devient une *constante* du moment que, pour calculer les résultats, on prend pour poids atomiques non les chiffres de l'hypothèse, mais *ceux déduits directement de l'expé-*

rience. Dans ce cas, le chlore étant 35,457,

et K = 39,130,	la différence est égale à		......	26,586
et Na = 23,043,	»	»	......	26,591
et Li = 7,022,	»	»	......	26,589
et Ag = 107,930,	»	»	......	26,587
Cette constante est donc égale en moyenne à			......	26,588

Il y a donc une différence de $\frac{1}{265}$ sur le poids total de la constante, ou de près de $\frac{1}{10}$ d'atome d'hydrogène, qui sert d'unité, entre le calcul et le résultat des expériences concordantes, dans lesquelles néanmoins sont intervenus *quatre* métaux distincts, dont trois sont les mieux connus parmi tous les éléments existants. Cette différence constitue une erreur *seize* fois plus grande que l'écart moyen que j'ai observé dans mes expériences sur le chlorure de potassium; elle est *douze* fois plus grande que l'écart moyen constaté dans les expériences sur le chlorure de sodium, dont une détermination a été faite en collaboration avec M. Kekulé; elle représente une erreur *quarante* fois plus grande que l'écart moyen qu'offrent entre elles mes déterminations du rapport proportionnel entre le chlorure et l'azotate de lithium; enfin, cette différence constitue une erreur *quarante* fois plus grande que l'écart moyen qu'offrent entre elles mes nouvelles synthèses de l'azotate d'argent.

La grandeur de la différence entre le calcul d'après l'hypothèse de Prout et l'expérience provient de ce que, dans cette méthode de contrôle, l'écart trouvé entre les poids atomiques du chlore et de l'azote calculés d'après l'hypothèse, et les poids atomiques déduits des déterminations expérimentales, et qui est *en sens opposé*, vient s'ajouter, au lieu de se retrancher, comme c'est souvent le cas pour d'autres moyens d'investigation. De relativement faible qu'est la différence pour chacun de ces deux corps, additionnée elle devient tellement forte, qu'il est absolument

impossible de l'attribuer à une erreur constante de l'observation. La somme de l'écart moyen qui existe, pour le chlore et l'azote, entre les chiffres de l'hypothèse et ceux qui dérivent des expériences consignées dans mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques* est de 0,084 à 0,086, ou à peu près $\frac{1}{10}$ d'atome d'hydrogène, somme qui, dans la limite d'exactitude de l'expérience, est égale à l'excédant observé dans la transformation des chlorures en azotates. C'est même, je l'avoue, ce motif qui m'a déterminé à entreprendre ces *quatre séries* de recherches dans lesquelles, je le savais d'avance, j'allais me heurter à des difficultés de toute nature tellement considérables, qu'à plusieurs reprises j'ai été sur le point de devoir les abandonner. Je m'explique du reste tout au long à ce sujet dans l'exposé de ces recherches.

Le poids atomique de l'azote qui dérive de ces travaux est, d'après le rapport de poids :

Du chlorure de potassium à l'azotate.......	= 14,043
Du chlorure de sodium à l'azotate..........	= 14,048
Du chlorure de lithium à l'azotate..........	= 14,046
Du chlorure d'argent à l'azotate...........	= 14,044
Moyenne..........	14,045

Il y a donc un écart moyen qui ne dépasse pas $\frac{1}{4000}$ de la valeur.

Mes *nouvelles* synthèses de l'azotate d'argent conduisent à	14,042
Mes *anciennes* synthèses, consignées dans mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques* ont donné, en moyenne..........	14,041
Moyenne générale.........	14,044

Ces travaux confirment donc complétement la conclusion que j'ai tirée de la synthèse de l'azotate d'argent; ils établissent à suffisance de preuve que le poids atomique de

l'azote n'est point représenté par 14,00, l'oxygène étant 16,00, et que l'*hypothèse sur laquelle on a basé ce nombre n'est point fondée en expérience.*

Ces travaux prouvent également que :

1° Le poids atomique du potassium est compris entre..........................	39,130 et 39,135
2° Le poids atomique du sodium est compris entre.	23,042 et 23,045
3° Le poids atomique du lithium est compris entre.	7,020 et 7,024
4° Le poids atomique de l'argent est compris entre.	107,925 et 107,930
5° Le poids atomique du chlore est compris entre	35,455 et 35,460

Avant la publication de mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*, j'avais déterminé un grand nombre de fois le rapport proportionnel entre le bromure de potassium et l'argent. Les travaux que j'ai exécutés pour obtenir le brome pur destiné à la synthèse du bromure d'argent, et ceux que j'ai entrepris pour constater la pureté du brome produit, m'ont forcément amené à me procurer des quantités très-considérables de bromate et de bromure de potassium. J'ai profité de cette circonstance pour contrôler les poids atomiques du potassium et du brome. L'ensemble des recherches que j'ai faites à ce sujet est consigné dans la Notice qui termine le troisième Mémoire et qui est intitulée : 15° *Détermination du rapport proportionnel entre le bromure de potassium et l'argent.*

Des relations constatées entre le brome, le potassium et l'argent, il résulte que l'argent étant	107,93
Le poids atomique du potassium est compris entre...	39,130 et 39,144
Le poids atomique du brome est compris entre	79,945 et 79,965

Les recherches faites par M. Marignac, en 1843, conduisent exactement aux mêmes rapports de nombres.

Telle est l'indication sommaire des nouvelles recherches que j'ai entreprises ou complétées dans ces cinq dernières années, pour m'assurer par l'expérience s'il existe oui ou non un rapport simple entre les poids des corps qui s'unissent pour former les combinaisons chimiques.

Dans le but de satisfaire au désir exprimé par la plupart des chimistes qui ont eu l'occasion d'examiner mes moyens d'investigation, j'ai joint à chacun de ces Mémoires des figures destinées à l'intelligence des opérations et des appareils qui y sont décrits. J'ai exposé également mes recherches avec un développement qui, j'espère, sera trouvé suffisant. Je ne me dissimule point que la rédaction de ces Mémoires laisse beaucoup à désirer au point de vue de l'unité; j'avoue même qu'elle pourrait être singulièrement simplifiée. Les défauts qu'ils présentent proviennent de ce qu'ils ont été écrits à des époques très-différentes, en ayant seulement en vue les faits qui sont relatés dans chacun d'eux, sans me préoccuper de ce qui précède ou de ce qui peut suivre; mais toute réflexion faite, j'ai pensé que dans leur révision je devais respecter ces imperfections, parce qu'elles expriment rigoureusement les faits observés et les conclusions qui découlent isolément de chacun d'eux.

Pour terminer, je dois me résumer et conclure : j'ai cherché si la loi des proportions chimiques est une loi absolument exacte; je pense avoir prouvé qu'elle est l'expression d'une relation mathématique. Je crois avoir également démontré que le poids atomique d'un même corps, déterminé à l'aide de différents éléments et de méthodes indépendantes entre elles, poids atomique qui doit être identique, l'est effectivement dans la limite d'exactitude à laquelle il est possible d'atteindre par nos moyens actuels d'investigation.

Les valeurs des poids atomiques qui découlent de toutes ces recherches sont les suivantes :

L'oxygène étant pris par hypothèse...... =	16,000
L'argent est..........................	107,930
L'azote...............................	14,044
Le brome..............................	79,952
Le chlore.............................	35,457
L'iode................................	126,850
Le lithium............................	7,022
Le potassium..........................	39,137
Le sodium.............................	23,043

Ces poids atomiques sont nécessairement des *moyennes*; mais comme les valeurs résultent de déterminations qui ont subi, pour la plupart, des contrôles nombreux, obtenus à l'aide de méthodes indépendantes entre elles, je pense qu'on peut considérer comme certaine la première décimale, et comme très-probable la deuxième décimale de presque tous, sinon de tous ces poids atomiques.

Lorsqu'on veut se renfermer dans une *unité* dont l'expérience peut répondre, on constate aisément qu'il n'existe point de rapport simple entre ces différents poids atomiques. J'ai dit expressément que toutes ces valeurs sont déterminées en fonction de l'oxygène pris *hypothétiquement* égal à 16. Si on les rapporte à l'hydrogène pris pour *unité*, on doit nécessairement les corriger, du fait de la différence qui existe entre le poids atomique de l'oxygène déduit de l'expérience et le poids atomique admis par hypothèse. Or, le rapport de l'hydrogène à l'oxygène n'est pas connu avec certitude. De l'ensemble de tous les travaux exécutés sur la composition de l'eau, sur la pesanteur spécifique de l'hydrogène et de l'oxygène, sur le rapport proportionnel entre le chlorure d'ammonium et l'argent, je suis *porté à croire* que l'hydrogène étant 1, le poids atomique de l'oxygène ne peut guère dépasser 15,96. Si je ré-

duis proportionnellement toutes les valeurs inscrites ci-dessus de la différence existant entre 15,96 et 16,00, c'est-à-dire de $\frac{1}{400}$, j'arrive aux résultats suivants :

L'hydrogène étant	1
L'oxygène est	15,960
L'argent	107,660
L'azote	14,009
Le brome	79,750
Le chlore	35,368
L'iode	126,533
Le lithium	7,004
Le potassium	39,040
Le sodium	22,980

Dans ce cas, les poids atomiques de l'azote et du lithium sont sensiblement représentés par des nombres entiers; mais les poids atomiques de l'oxygène, de l'argent, du chlore, de l'iode, du potassium s'éloignent tellement des nombres entiers ou de fractions simples, qu'il me semble difficile, sinon impossible, d'y découvrir une relation simple.

De tout ce qui précède il résulte que je n'ai rien à changer aux conclusions par lesquelles j'ai terminé mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*. La simplicité de rapport de poids que présuppose l'hypothèse de Prout entre les masses qui interviennent dans l'action chimique ne s'observe donc point dans l'expérience; *elle n'existe point dans la réalité des choses*. En effet, *ces rapports, tels qu'ils se présentent à nous, sont incommensurables*. Du reste, M. Dumas, sur les travaux duquel se fondent les partisans de l'hypothèse de Prout, admet aujourd'hui que les chiffres déduits de l'expérience offrent avec ceux que présuppose l'hypothèse du chimiste anglais un écart plus considérable que celui qu'on peut légitimement attribuer à l'erreur inévitable de l'observation. Cependant,

convaincu qu'il est que cette hypothèse est l'expression d'une *vérité philosophique*, il considère la loi de Prout comme une loi limite à l'égal des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Réduite à ces termes, l'hypothèse du chimiste anglais échappe aux investigations de ceux qui croient devoir se fonder uniquement sur l'expérience pour rechercher et établir les lois qui régissent la matière; elle rentre dans le domaine de la spéculation pure, qui n'a et ne peut avoir rien de commun avec les procédés, les exigences et les principes des sciences exactes.

Encore un mot et j'ai fini. La loi de Prout n'étant pas vérifiée par l'expérience, est-il conforme aux vrais principes de la science d'inscrire, dans les ouvrages, des poids atomiques représentés par *des nombres entiers ou suivis de fractions simples*, en prenant l'hydrogène pour unité, comme le font aujourd'hui grand nombre de chimistes? Dans l'usage *ordinaire*, peut-on, sans inconvénient, se servir de nombres entiers ou suivis de fractions simples? La plupart des poids atomiques déterminés avec soin se rapprochent tellement des chiffres calculés, qu'il a fallu recourir à tous les artifices, à tous les raffinements de l'analyse pour démontrer qu'ils ne sont pas absolument exacts; il est évident d'après cela que, dans les calculs ordinaires, on peut s'en servir, certain que l'on est que l'erreur commise ainsi sera toujours aussi petite au moins que celle qui résulte, dans la majeure partie des cas, de l'opération que l'on se propose de vérifier par le calcul. Du reste, il va de soi que, dans les calculs, l'emploi de poids atomiques plus ou moins rapprochés de la vérité est corrélatif du degré d'exactitude auquel on veut atteindre. Il doit en être de l'usage des poids atomiques comme des pesées et des mesures elles-mêmes; quoiqu'il faille des poids et des mètres étalons, il n'y a aucune utilité et surtout aucune nécessité de s'en servir pour les pesées ou les mesures qui n'exigent pas ou ne comportent pas le degré d'exactitude que présup-

pose l'emploi d'*étalons*. Si je suis d'accord sur ce point avec la plupart des chimistes, je ne le suis plus en ce qui concerne l'inscription dans des ouvrages de poids atomiques *calculés* ou *approximatifs* en remplacement de poids atomiques *déterminés* par l'expérience. Lorsqu'on a pour but d'instruire ou d'exposer ce qui est dans la réalité des phénomènes de la nature, il n'est pas plus permis de substituer l'erreur à la vérité qu'il n'est possible de transiger avec un principe qu'on sait ne pas être vrai.

REMARQUES DE M. MARIGNAC SUR LE MÉMOIRE DE M. STAS (1).

Il y a cinq ans, je rendais compte dans ce recueil (2) d'un Mémoire de M. Stas sur ce même sujet. Après avoir donné à ce remarquable travail les éloges qu'il méritait, après avoir déclaré que l'auteur me paraissait avoir atteint dans ses expériences la limite la plus élevée que l'on puisse espérer de l'exactitude possible dans les recherches de cette nature, je me permettais d'émettre quelques doutes, non sur l'exactitude de ses déterminations, mais sur la certitude de la conclusion qu'il en tirait, savoir, qu'il n'existe aucun rapport simple entre les poids atomiques des corps. J'exprimais le vœu de voir ces déterminations reprises par des méthodes plus variées, afin qu'il fût bien constaté que les variations qui en résulteraient dans les poids atomiques étaient loin d'atteindre les différences qui se manifestent entre les nombres ainsi obtenus et ceux qu'il faudrait admettre si l'on suppose des rapports simples entre les poids atomiques des différents corps, et que ces diffé-

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, décembre 1865, t. XXIV, p. 371.
(2) *Archives des Sciences physiques et naturelles* (nouvelle période), t. IX, année 1860, p. 97.

rences ne peuvent point être attribuées à des anomalies dans la composition des combinaisons dont l'analyse a servi à la détermination des poids atomiques.

M. Stas, dans la préface de son nouveau Mémoire, s'élève contre cette objection, en en exagérant la signification; il la considère comme la négation du principe des proportions définies et de l'invariabilité des poids atomiques. Je ne lui ai jamais donné une telle portée; je n'avais jamais eu l'idée de mettre en doute ce principe fondamental de la Chimie. Mais je me demandais s'il ne peut pas arriver que certains composés, quoi qu'ils nous paraissent offrir des caractères bien définis, et une composition constante, puissent renfermer un petit excès de l'un ou de l'autre de leurs éléments par suite des conditions particulières que l'on a dû remplir pour leur préparation et leur purification. Je citais comme exemple l'acide sulfurique monohydraté, dont on a cru pendant longtemps qu'il devait avoir une composition parfaitement définie, quand il avait été amené à ne plus éprouver d'altération par l'ébullition, tandis qu'il est certain maintenant qu'il renferme alors un excès d'eau. Ce qui n'empêche nullement qu'il n'existe bien un monohydrate à composition parfaitement normale, que l'on obtient par cristallisation.

Ce doute que j'exprimais alors, j'avoue que je le conserverai pour chaque composé, jusqu'au jour où il aura été constaté, par des expériences comparatives rigoureuses, que les méthodes employées pour sa préparation le fournissent bien dans un état de pureté absolue.

Je m'empresse de dire que les nouvelles expériences de M. Stas établissent d'une manière certaine pour moi que l'objection que j'avais soulevée ne s'est trouvée fondée pour aucun des corps sur lesquels ce savant avait basé ses déterminations. Mais ses travaux mêmes nous montrent quelle réserve il faut garder avant que de certifier qu'on a obtenu un corps pur. N'a-t-il pas constaté, en effet, que l'iodate

d'argent préparé au moyen de l'azotate de ce métal ne peut par aucun moyen être débarrassé d'un excès de ce sel, et qu'il lui a été absolument impossible jusqu'ici d'obtenir un chlorure de potassium qui ne contînt pas une trace d'acide silicique? Si certains corps ne peuvent être complétement purifiés de mélange avec une substance étrangère, ne peut-il pas arriver aussi qu'ils renferment à l'état de mélange un excès de l'un de leurs éléments?

Quoi qu'il en soit, je ne regrette point d'avoir soulevé ces objections, si elles ont contribué pour quelque chose à la production de la nouvelle série de recherches que vient de publier M. Stas. C'est un magnifique travail qui restera comme un modèle d'admirable patience, de persévérance à surmonter toutes les difficultés, et de méthodes ingénieuses pour porter au plus haut degré la précision dans les expériences d'analyse et de synthèse.

Mais il serait impossible d'en donner une idée par un extrait. C'est un livre à consulter par tous les chimistes qui voudront se vouer à des recherches exigeant une grande exactitude. Je dois me borner à signaler quelques-uns des résultats les plus importants obtenus par l'auteur.

Un premier Mémoire est destiné à établir la constance des proportions chimiques. Dans ce but, M. Stas détermine d'abord le rapport entre le chlorure d'ammonium et l'argent, en faisant varier les conditions de préparation du premier sel et en déterminant sa réaction sur la dissolution d'argent, soit à froid, soit à 100 degrés. La constance des résultats obtenus dans ces diverses circonstances prouve que le chlorure d'ammonium et le chlorure d'argent ne présentent aucune variation appréciable dans leur composition.

Une autre preuve de l'invariabilité des proportions chimiques est donnée par une série d'expériences relatives à la transformation du chlorate, du bromate et de l'iodate d'argent, sous l'influence désoxydante de l'acide sulfureux,

en chlorure, bromure et iodure. M. Stas montre, en prenant les précautions les plus minutieuses, et en opérant sur des poids de matières très-considérables, que ces transformations s'opèrent avec la plus parfaite exactitude, sans qu'aucune trace d'argent ou de chlore, de brome ou d'iode se trouve en excès.

Dans les Mémoires suivants, M. Stas reprend, soit par les mêmes méthodes, soit par de nouvelles, la détermination des poids atomiques qu'il avait déjà établis il y a quelques années, et répondant par là au vœu que j'avais exprimé, il montre que diverses méthodes, reposant sur la synthèse ou sur l'analyse de composés tout à fait différents, conduisent à des résultats presque identiques, ce qui donne une nouvelle confirmation de la loi des proportions chimiques. Je cite comme exemples les résultats obtenus pour l'argent et pour l'azote.

Le poids atomique de l'argent est en moyenne :

1°	Par la synthèse	du sulfure	et l'analyse	du sulfate..	107,920
2°	»	de l'iodure	»	de l'iodate..	107,928
3°	»	du bromure	»	du bromate.	107,921
4°	»	du chlorure	»	du chlorate.	107,937

Le poids atomique de l'azote est :

D'après le rapport	du chlorure	de potassium à l'azotate.	14,043
»	»	de sodium à l'azotate...	14,048
»	»	de lithium à l'azotate...	14,046
»	»	d'argent à l'azotate....	14,044
D'après les synthèses de l'azotate d'argent..........			14,042

On peut juger par la comparaison de ces nombres à quel degré de précision l'auteur est parvenu dans des recherches si difficiles, et combien il est impossible d'attribuer à des erreurs d'expériences les différences qui se manifestent entre ces nombres et ceux qu'exigerait la loi de Prout, savoir : 108 pour l'argent, et 14 pour l'azote.

Enfin, comme résumé de cet immense travail, voici les poids atomiques qui résultent pour quelques corps simples des expériences de M. Stas. J'ai mis en regard de ses déterminations récentes celles qu'il avait obtenues dans son premier travail, pour montrer combien peu celles-ci avaient dû être modifiées, malgré les précautions inouïes auxquelles il s'est assujetti dans ses nouvelles expériences. Ces nombres sont rapportés au poids atomique 16, adopté par hypothèse pour l'oxygène ; j'ai fait entrer dans ce tableau le poids atomique de l'hydrogène, tel que l'auteur l'admet comme le plus probable, d'après l'ensemble des recherches relatives à ce corps.

	1865.	1860.
Oxygène	16	16
Hydrogène	1,025	»
Argent	107,930	107,943
Azote	14,044	14,04
Brome	79,952	»
Chlore	35,457	35,46
Iode	126,850	»
Lithium	7,022	»
Potassium	39,137	39,13
Sodium	23,043	23,05
Soufre	»	32,074
Plomb	»	206,91

L'examen de ces nombres justifie entièrement, suivant M. Stas, la conclusion qu'il avait formulée à la suite de son premier travail, savoir, que la loi de Prout est une pure illusion, et qu'il n'existe aucun rapport simple entre les poids atomiques des corps.

Je ne saurais plus maintenant élever aucun doute sur l'exactitude des résultats numériques qui précèdent, et je reconnais parfaitement avec M. Stas que les poids atomiques des corps n'offrent point rigoureusement entre eux les rapports simples qu'exigerait l'hypothèse de Prout.

Mais il m'est impossible d'admettre que ce soit un simple effet du hasard qui fasse que sur ces douze corps, neuf au moins aient des poids représentés par des nombres qui ne diffèrent de nombres entiers que de quantités infiniment plus faibles que celles que le calcul des probabilités aurait fait prévoir. En effet, l'écart moyen, qui pour un aussi grand nombre de corps devrait se rapprocher de 0,5, n'est en moyenne que de 0,103, même en faisant rentrer le chlore dans ce calcul général; il est seulement de 0,068, si on laisse de côté cet élément comme appartenant peut-être à un autre groupe.

Au reste, il me paraît inutile de rentrer dans cette discussion, car je ne pourrais que répéter les observations que j'avais présentées à la suite du premier Mémoire de M. Stas.

J'ajouterai seulement que cette question ne pourra être résolue avec une grande probabilité que lorsque les poids atomiques de la plupart des corps nous seront connus avec autant de certitude que ceux qu'a déterminés M. Stas. Mais si, dans ces déterminations futures, on retrouve la même proportion de corps dont les poids se rapprochent d'une manière aussi remarquable de nombres entiers, il me semble impossible de ne pas ranger la loi de Prout à côté des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et de ne pas admettre l'existence d'une cause essentielle en vertu de laquelle tous les poids atomiques devraient présenter des rapports simples, et de causes secondaires qui amènent de légères perturbations de ces rapports.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU TANTALE (1);

PAR M. C. MARIGNAC,

Professeur à l'Académie de Genève.

Dans un Mémoire sur les combinaisons du niobium, j'ai signalé l'isomorphisme du fluotantalate et du fluoniobate de potasse, et annoncé que l'analyse du premier sel, d'accord avec sa forme cristalline, rendait nécessaire de lui attribuer la formule $2KF, TaF^5$ et d'admettre par conséquent, pour l'acide tantalique, la formule Ta^2O^5 analogue à celle de l'acide niobique.

Pour établir la convenance de ce changement, j'ai dû soumettre à une nouvelle étude les principales combinaisons du tantale, et je viens en exposer les résultats qui confirment entièrement cette manière de voir. Ce travail a été facilité par la possibilité que j'ai eue de me procurer une assez grande quantité d'acide tantalique, soit par le traitement des diverses variétés de columbite qui m'avaient servi pour mes recherches sur l'acide niobique, soit surtout par celui d'une partie considérable (1400 grammes) de columbite de Haddam que j'ai pu me procurer récemment par l'obligeante entremise de M. Dana, et qui s'est heureusement trouvée riche en acide tantalique (31,5 pour 100).

Je m'attacherai spécialement à décrire les composés dont j'ai fait moi-même l'étude; cependant je mentionnerai en passant quelques combinaisons, connues par les travaux antérieurs de Berzélius et de H. Rose, et que je n'ai pas cherché à reproduire, pour montrer que leur composition s'accorde très-bien avec le changement de formule que je propose.

---

(1) *Archives des Sciences de la Bibliothèque universelle* (juin 1866).

POIDS ATOMIQUE DU TANTALE.

H. Rose a déduit le poids atomique de ce métal de la composition de son chlorure (1). Mais nous savons maintenant que, dans les tantalites, il y a un mélange d'acide niobique et d'acide tantalique; il est donc probable que son chlorure de tantale a toujours été mélangé de chlorure niobique, ce qui a dû lui donner un poids atomique trop faible. Ce fait explique en même temps pourquoi l'analyse de ce chlorure a donné, à un aussi habile chimiste, des résultats aussi variables. En effet, dans douze analyses il a obtenu pour le chlore des nombres variant de 48,14 à 51,65, et pour l'acide tantalique, de 59,69 à 61,52. En admettant avec lui la formule TaO^2 pour l'acide tantalique, on déduirait de ces résultats pour le poids atomique du tantale des nombres variant de 131 à 153 ($O = 16$). Rose lui-même, se fondant sur la moyenne de celles de ces analyses qui lui inspiraient le plus de confiance, a admis le nombre 137,6 (860,2 pour $O = 100$).

Si l'on part de ce nombre, et si l'on adopte la formule Ta^2O^5 pour l'acide tantalique, on trouve 172 pour le poids atomique du tantale; mais il est probable que ce nombre est trop faible.

L'analyse de composés parfaitement cristallisés et inaltérables à l'air, comme les fluotantalates, m'a paru le meilleur moyen de reprendre cette détermination. Ceux de potasse et d'ammoniaque se prêtent surtout très-bien à cette recherche. En effet, ces sels sont faciles à purifier par cristallisation; ils ne renferment pas d'eau de cristallisation et peuvent être desséchés à 100 degrés sans subir d'altération. Leur analyse d'ailleurs peut se faire avec une assez grande exactitude.

Les premières analyses que j'ai faites du fluotantalate

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. XCIX, p. 80.

de potasse, purifié par plusieurs cristallisations, s'accordaient très-bien avec le poids atomique 172. Mais j'ai reconnu que cette coïncidence n'était qu'accidentelle, et due à ce que mon sel renfermait une petite quantité de fluosilicate de potasse. On conçoit en effet que la cristallisation en sépare bien les autres fluosels plus solubles que le fluotantalate, mais qu'elle ne peut en éliminer complétement un sel encore moins soluble que lui. J'ai dû décomposer tout ce sel par l'acide sulfurique pour en extraire un acide tantalique pur avec lequel j'ai pu préparer cette fois un fluotantalate de potasse parfaitement pur.

Ce sel est pesé après une dessiccation à 100 degrés, qui d'ailleurs ne lui fait subir qu'une perte de poids à peine sensible. On l'humecte avec un poids égal d'acide sulfurique pur et concentré, et l'on chauffe peu à peu jusqu'à ce que la matière, qui s'est d'abord complétement liquéfiée, soit redevenue sèche et solide par l'évaporation de l'acide sulfurique en excès à une température d'environ 400 degrés. Puis on fait bouillir avec de l'eau qui dissout le bisulfate de potasse et laisse un sulfate tantalique grenu, un peu cristallin, qui se lave avec une grande facilité, et qu'une forte calcination ramène à l'état d'acide tantalique. La liqueur filtrée et les eaux de lavage sont évaporées à siccité dans une capsule de platine, et le résidu calciné jusqu'à fusion du sulfate neutre de potasse. Dans aucune de mes analyses je n'ai obtenu trace de résidu insoluble en redissolvant dans l'eau ce sulfate de potasse.

L'analyse, faite par cette méthode, de sels préparés et purifiés avec le plus grand soin, m'a donné les résultats suivants :

	Acide tantalique.	Sulfate de potasse.
	56,50 pour 100	44,37 pour 100
	56,75 »	44,35 »
	56,55 »	44,22 »
	56,56 »	44,24 »
Moyenne....	56,59 pour 100	44,29 pour 100

Le rapport de ces nombres donne pour l'équivalent de l'acide tantalique $Ta^2O^5 = 444,6$, et pour le poids atomique du tantale 182,3.

Ces résultats montrent aussi que, dans cette méthode d'analyse des fluotantalates, on n'a à craindre aucune perte par volatilisation du fluorure de tantale. En effet, si l'on n'introduit dans le calcul que le poids du sulfate de potasse comparé à celui du fluotantalate, on trouve pour l'équivalent du fluotantalate de potasse $TaF^5, 2KF = 392,8$, d'où $Ta = 181,8$, nombre très-voisin du précédent.

Pour déterminer ce même poids par l'analyse du fluotantalate d'ammoniaque, je me suis borné au dosage de l'acide tantalique, après m'être assuré, par une analyse préliminaire, que ce sel avait la même formule que celui de potasse. Ce dosage se ferait avec une très-grande précision, par une simple calcination avec l'acide sulfurique, si l'on pouvait préparer un fluotantalate d'ammoniaque absolument pur; mais il m'a été impossible de l'obtenir sans quelques traces de fluotantalate de potasse. Il faut donc procéder à son analyse exactement comme pour le sel précédent; l'évaporation à siccité des eaux de lavage et la calcination du résidu donnent une petite qnantité de sulfate de potasse. Il est facile de calculer la quantité de fluotantalate de potasse qui lui correspond et celle de l'acide tantalique qu'il a dû produire, et de corriger ainsi le poids du fluotantalate d'ammoniaque et de l'acide tantalique provenant de sa décomposition. Voici les résultats de ces analyses :

Fluotantalate.	Acide tantalique.	Sulfate de potasse.
gr 1,000	gr 0,630	gr 0,006
2,153	1,360	0,009
2,032	1,284	0,009
2,016	1,278	0,004

Ce qui donne, après correction :

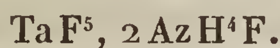
Fluotantalate.	Acide tantalique.	
0,986	0,622 = 63,08	pour 100
2,133	1,349 = 63,24	»
2,012	1,273 = 63,27	»
2,007	1,273 = 63,42	»
Moyenne...	63,25	pour 100

Ainsi le fluotantalate d'ammoniaque subit, pour se convertir en acide tantalique, une perte de poids égale à 36,75 pour 100. Or, cette perte correspond au remplacement de $2\,AzH^4 + 7F = 169$ par $\frac{5}{2}\,O = 40$, laissant une différence de 129.

Nous poserons donc la proportion

$$36,75 : 100 :: 129 : x = 351,0,$$

pour avoir l'équivalent du fluotantalate d'ammoniaque,



$$TaF^5, 2\,AzH^4F.$$

De là résulte

$$Ta = 182,0.$$

Vu l'accord de ces déterminations, j'adopterai le nombre 182 pour le poids atomique du tantale. On voit que, comme on pouvait s'y attendre, il est un peu plus élevé que celui que l'on aurait déduit (172) des analyses du chlorure de tantale de H. Rose (1).

(1) Il m'est impossible de ne pas signaler un rapprochement curieux, que mes nouvelles déterminations des poids atomiques du niobium et du tantale manifestent entre ces corps et deux métaux offrant aussi une grande analogie, et qui vient s'ajouter aux remarquables exemples du parallélisme que M. Dumas a signalé entre diverses séries de corps simples formant des familles naturelles.

Nous avons, en effet, d'après les déterminations de ce savant :

Molybdène.................	96
Tungstène..................	184

et d'après les miennes :

Niobium....................	94
Tantale.....................	182

Je passe maintenant à l'examen des principales combinaisons de ce métal.

ACIDE TANTALIQUE.

D'après les résultats précédents, la composition de cet acide doit s'établir ainsi :

2Ta.....	364	81,98
5O......	80	18,02
	444	100,00

Ses propriétés ont été étudiées par H. Rose d'une manière assez complète pour que je n'aie pas à y revenir.

D'après ce savant, sa densité peut varier de 7,03 à 8,25. J'ai trouvé moi-même 7,60 et 7,64 pour l'acide provenant de la fusion avec le bisulfate de potasse et 8,01 pour un acide extrait du fluotantalate d'ammoniaque calciné avec de l'acide sulfurique.

Il parait extrêmement probable, d'après l'étude des tantalates, que cet acide, de même que l'acide stannique, l'acide antimonique, l'acide tungstique, etc., est susceptible de se présenter sous diverses modifications et de donner naissance à plusieurs séries de sels. Leur distinction n'a pu encore être faite et présenterait certainement de très-grandes difficultés. Mais je crois que l'on peut dès maintenant admettre l'existence des deux types suivants :

L'acide tantalique monobasique Ta^2O^5, dont les sels sont représentés par la formule MO, Ta^2O^5. C'est à ce type qu'appartiennent les tantalites, et les tantalates de potasse ou de soude insolubles qui prennent naissance lorsque des sels plus basiques sont calcinés au contact de l'air et traités ensuite par l'eau, ou lorsqu'on calcine l'acide tantalique avec les carbonates alcalins à une température insuffisante pour obtenir un produit entièrement soluble dans l'eau.

Un acide quadribasique, provenant de la condensation de trois molécules du précédent, et dont les sels sont représentés par la formule $4MO, 3Ta^2O^5$. Les tantalates de potasse et de soude de ce type cristallisent fort bien. On les obtient par la fusion de l'acide tantalique avec les alcalis ou les carbonates alcalins en excès. Leurs dissolutions se décomposent facilement et tendent à reproduire des sels insolubles du premier genre, que l'on ne peut plus redissoudre par l'addition d'un excès de base, à moins d'une nouvelle fusion.

Je reviendrai plus loin sur ces sels.

OXYDE BRUN DE TANTALE.

Berzélius a obtenu cet oxyde en calcinant fortement l'acide tantalique dans un creuset brasqué. Il a trouvé qu'il se convertit par le grillage en acide tantalique, en gagnant 3,50 à 4,20 pour 100 d'oxygène (1). Ces résultats conduisent à la formule très-simple TaO^2. Suivant cette formule, en effet, ce bioxyde exige 3,74 pour 100 d'oxygène pour passer à l'état d'acide tantalique.

SULFURE DE TANTALE.

H. Rose a montré (2) que l'on peut obtenir des combinaisons de soufre et de tantale assez variables suivant les circonstance de leur préparation et la température à laquelle elles ont été soumises. Toutefois, l'un de ces composés paraît avoir une composition très-constante : c'est celui qu'on obtient en chauffant à une haute température l'acide tantalique dans un courant de sulfure de carbone en vapeur. En effet, ce sulfure a été préparé et analysé par

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. IV, p. 20.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. XCIX, p. 575.

Berzélius (1), par H. Rose et par Hermann (2), et ces trois savants ont obtenu des résultats très-concordants.

100 parties de ce sulfure donnent par grillage :

89,60 et 89,74	d'acide	tantalique	suivant	Berzélius.
89,51	»	»	»	H. Rose.
90,00	»	»	»	Hermann.

Ces nombres prouvent que ce sulfure correspond à l'oxyde brun, suivant la formule TaS^2 qui produirait 90,24 pour 100 d'acide tantalique.

CHLORURE DE TANTALE.

La composition de ce chlorure doit être la suivante :

		Calculé.	H. Rose.
Ta......	182	50,63	» »
5 Cl......	177,5	49,37	48,14 à 51,65
	359,5	100,00	
$\frac{1}{2}T^2O^5$....	222	61,75	59,69 à 61,52

La détermination de la densité de vapeur de ce chlorure serait très-intéressante, comme contrôle de l'exactitude de la formule que je lui attribue. Cette densité, il est vrai, a été déterminée par M. H. Sainte-Claire Deville, qui l'a trouvée de 10,9 (3). Mais cette détermination ayant été faite à une époque où l'on ignorait la constante association de l'acide niobique et de l'acide tantalique, et le moyen de les séparer l'un de l'autre, il est permis de supposer que le

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. IV, p. 15.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXX, p. 195.

(3) D'après une lettre particulière de M. H. Sainte-Claire Deville. En effet, dans sa Notice (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVI, p. 894), les chiffres relatifs aux densités de vapeur du chlorure de tantale et du chlorure de niobium ont été intervertis.

chlorure de tantale sur lequel a été faite cette détermination pouvait être mélangé de chlorure de nobium, ce qui a dû rendre sa densité trop faible. Au reste, le nombre trouvé par M. H. Sainte-Claire Deville ne s'accorderait pas mieux avec l'ancienne formule de Rose qu'avec celle que je lui substitue. Suivant la première, en effet, la densité de vapeur devrait être 9,66, tandis que d'après celle que je lui attribue elle serait de 12,42.

TANTALATES DE POTASSE.

L'étude des combinaisons de l'acide tantalique avec la potasse et la soude a été faite par H. Rose d'une manière si complète et si minutieuse, que j'aurais eu quelques doutes sur l'exactitude de la nouvelle formule que j'ai proposée pour l'acide tantalique si elle n'eût pu se concilier avec les résultats obtenus par cet habile chimiste. Mais il me sera facile, je crois, de montrer que non-seulement elle n'est point en contradiction avec eux, mais qu'elle fait disparaître quelques anomalies qu'il avait rencontrées dans cette étude.

Rose a obtenu et analysé (1) un très-grand nombre de tantalates de potasse, mais il me paraît inutile de m'arrêter sur plusieurs de ces composés insolubles qui ne sont évidemment que des produits d'une décomposition plus ou moins avancée, et dans lesquels les rapports de l'oxygène de la base à celui de l'acide seraient de 1 : 8, 1 : 9, 1 : 10, 1 : 12; on pourrait évidemment, en faisant varier les circonstances de la préparation, obtenir bien d'autres produits correspondant à autant de compositions différentes.

Je crois ne devoir m'arrêter qu'aux trois sels qui ne renferment pas un aussi grand excès d'acide et qui offrent des caractères mieux définis.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. C, p. 351.

Tantalate basique.

Rapports d'oxygène 1 : 1. Rose n'a pas obtenu ce sel à l'état isolé, mais il admet son existence dans un produit confusément cristallisé, obtenu par la concentration d'une dissolution renfermant du tantalate et du carbonate de potasse. Ces cristaux renfermeraient une combinaison de ce sel avec 5 équivalents de carbonate de potasse.

A la rigueur un tantalate de potasse de cette composition n'aurait rien d'inadmissible ; elle s'exprimerait par la formule $Ta^2 O^5, 5KO$. Mais je ne puis admettre son existence. En effet, j'ai souvent fait cristalliser, par une évaporation très-lente, des dissolutions renfermant un mélange de tantalate et de carbonate, obtenues comme celle de Rose par la fusion de l'acide tantalique avec du carbonate de potasse. Or j'ai toujours pu distinguer et séparer les cristaux de ces deux sels qui se forment simultanément, et qui sont parfaitement reconnaissables par leurs formes.

Je crois donc que le produit analysé par Rose n'était qu'un mélange de ces deux sels, et le grand excès de carbonate qu'il renfermait ne permet pas de compter sur le rapport des proportions de l'acide tantalique et de la potasse.

Tantalate neutre (1).

Rose a préparé ce sel en lavant avec l'alcool le produit de la fusion de l'acide tantalique avec la potasse caustique. Il n'a point réussi à l'obtenir cristallisé.

Il admet que le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide doit être celui de 1 : 4. Mais en réalité deux ana-

---

(1) Je conserve à ces sels les dénominations de *tantalate neutre* et de *tantalate acide* que leur a données H. Rose ; mais, comme je l'ai remarqué à propos de l'acide tantalique, je crois qu'ils correspondent à deux modifications distinctes de cet acide.

lyses de ce produit lui ont donné un assez fort excès de potasse que n'explique pas suffisamment la supposition qu'il fût souillé par quelques traces de carbonate.

Il est remarquable que ces analyses s'accorderaient assez exactement avec la composition d'un tantalate de potasse correspondant au niobate de potasse cristallisé qui se forme toujours dans des conditions analogues et que j'ai décrit dans un Mémoire précédent (1). On aurait en effet (2) :

		Calculé.	H. Rose.	
$3Ta^2O^5$.....	1272	65,70	66,34	65,36
$4K^2O$......	376	19,42	20,97	20,07
$16H^2O$.......	288	14,88	»	»
	1936	100,00		

Elles offrent encore un petit excès de potasse, mais assez faible pour qu'on puisse l'attribuer à une trace de carbonate.

Tantalate acide.

Rapports d'oxygène, 1 : 5. Ce sel se produit par la calcination du précédent avec addition de carbonate d'ammoniaque; on enlève ensuite par lavage le carbonate de potasse. On voit que ce sel, que Rose considéra comme un mélange accidentel, correspond à la formule très-simple Ta^2O^5, K^2O.

En présence de ces résultats, j'aurais pu me dispenser de reprendre l'étude de ces sels, s'ils ne m'avaient pas indiqué comme très-probable l'existence d'un tantalate de potasse de même composition que le niobate cristallisé. Il m'a paru

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 20.

(2) Dans ce calcul, j'adopte pour l'équivalent de l'acide tantalique le nombre calculé d'après les analyses mêmes de Rose. Cela est nécessaire pour tenir compte de la présence probable d'un peu d'acide niobique dans l'acide tantalique qui a servi à ses expériences.

intéressant de rechercher s'il n'y aurait pas là un nouveau cas d'isomorphisme entre ces deux genres de sels.

L'expérience n'a pas tardé à confirmer cette prévision, et même, contre mon attente, je n'ai rencontré aucune difficulté dans la préparation de ce tantalate.

Si l'on fond l'acide tantalique au creuset d'argent avec deux ou trois fois son poids de potasse caustique, la masse refroidie se redissout complétement dans l'eau (pourvu que la potasse ne renferme pas de soude), ou ne laisse qu'un très-faible résidu. On laisse la dissolution s'éclaircir complétement par le repos et, après décantation, on la concentre par l'évaporation dans le vide, où elle donne naissance à une belle cristallisation.

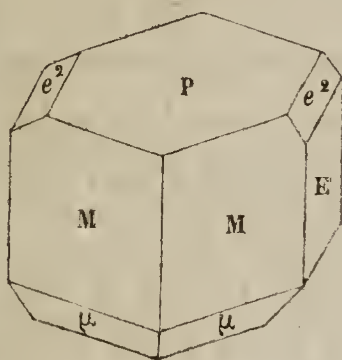
On peut aussi fondre l'acide tantalique avec 4 à 5 parties de carbonate de potasse, à une température aussi élevée que possible. On fait ensuite digérer la masse fondue avec une très-petite quantité d'eau chaude, suffisante pour la ramollir, puis on jette le tout sur un filtre et on laisse égoutter le liquide en plaçant l'appareil sur une assiette contenant de l'eau et sous une cloche, de manière à éviter l'absorption de l'acide carbonique et à éliminer l'excès de carbonate de potasse qui tombe en déliquescence et s'écoule en n'entraînant qu'une très-petite quantité d'acide tantalique. On redissout ensuite le résidu dans l'eau, on filtre pour séparer une partie de tantalate acide insoluble, et l'on fait cristalliser par concentration dans le vide. On obtient également ainsi de beaux cristaux. Vers la fin il se forme aussi des cristaux de carbonate de potasse, très-faciles à distinguer et à séparer de ceux du tantalate. Jamais je n'ai vu se former de cristaux renfermant une combinaison de ces deux sels.

Ce sel peut se redissoudre complétement dans l'eau à une douce chaleur, et cristallise de nouveau sans altération par concentration dans le vide. Mais les cristaux qui se forment alors sont moins beaux que ceux que l'on obtient en premier

lieu. Par l'ébullition, ou par l'évaporation à l'air libre, la dissolution se trouble et donne naissance à un tantalate acide insoluble.

Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux obliques. Ils offrent le prisme rhomboïdal MM tronqué latéralement par les faces E et la base P. On y trouve aussi les facettes e^2 sur les angles latéraux et μ sur les arêtes inférieures.

Fig. 1.



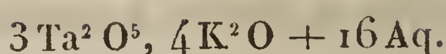
Ils sont limpides et éclatants et se conservent assez bien à l'air. Cependant les angles sont assez variables, comme cela arrive souvent pour les sels très-solubles qui ne cristallisent que dans une eau mère presque sirupeuse.

Du reste la forme et les angles se confondent avec ceux du niobate de potasse.

		Calculé.		Observé.
M — M	=	109° 00′	*	109° 00′
E : M	=	125.30		125.30
P : M	=	94.20	*	94.20
P : μ	=	45.15	*	45.15
P : e^2	=	132.30		132.25
P : E	=	90.00		90.00
E : μ	=	114.26		114.36
μ — μ	=	131. 8		»
P : (MM)	=	95.19		»
P : ($\mu\mu$)	=	39.21		»

Angle plan de la base, 108°46′.

La composition de ce sel correspond à la formule



$$3\,Ta^2O^5, 4K^2O + 16\,Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.	
$3\,Ta^2O^5$....	1332	66,73	65,60	65,73
$4\,K^2O$......	376	18,84	19,53	18,85
$16\,H^2O$......	288	14,43	»	»
	1996	100,00		

La détermination de l'eau ne peut se faire directement, car ce sel se décompose déjà à 100 degrés, comme l'a remarqué H. Rose, en un tantalate acide et en potasse caustique, en sorte que la perte d'eau est accompagnée d'une absorption d'acide carbonique (1).

Si, après avoir soumis ce sel à une calcination prolongée, on le délaye dans l'eau pour dissoudre l'alcali devenu libre et qu'on en détermine la quantité par un essai alcalimétrique, on trouve que cette quantité correspond exactement au quart de la proportion de potasse contenue dans le sel. Il résulte de là que le tantalate insoluble produit par la calcination correspond à la formule simple Ta^2O^5, K^2O. H. Rose avait déjà trouvé cette composition au sel insoluble qui se forme par la calcination du tantalate neutre en présence du carbonate d'ammoniaque; mais on voit par là que l'addition de ce dernier n'est pas nécessaire.

TANTALATES DE SOUDE.

Ici encore je prendrai pour guide le Mémoire de H. Rose sur ces sels (2). Mais je laisserai également de côté plusieurs des produits qu'il a soumis à l'analyse, produits in-

(1) Faute d'avoir eu égard à ce fait, les nombreuses analyses faites par M. Hermann des niobates et des tantalates de potasse et de soude ne peuvent être utilisées. En effet, il a toujours déterminé l'eau par la perte par calcination, l'acide métallique par un dosage direct après fusion avec un bisulfate, et l'alcali par différence. Aussi toutes ses analyses donnent une proportion d'alcali beaucoup trop forte.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CI, p. 11.

solubles, renfermant un excès d'acide, et dont la composition doit varier dans chaque préparation. Tels sont ceux que l'on obtient en calcinant l'acide tantalique avec le carbonate de soude à des températures de plus en plus élevées, ou en évaporant une dissolution de tantalate neutre renfermant un excès plus ou moins considérable de soude caustique. Je ne m'occuperai que de deux sels parfaitement caractérisés et qu'il est toujours facile de reproduire.

Tantalate neutre.

Rose indique, pour la préparation de ce sel, deux procédés différents, donnant l'un et l'autre des produits éminemment cristallins, d'apparence identique, mais offrant cependant une différence constante dans leur composition.

L'un de ces procédés consiste à fondre l'acide tantalique avec un excès de soude caustique; on traite la masse fondue par l'eau qui dissout l'excès de soude, le tantalate étant insoluble dans une dissolution de cet alcali. On décante la liqueur alcaline claire, puis on redissout dans l'eau le résidu; la dissolution est filtrée et concentrée par une ébullition qui ne doit pas être prolongée trop longtemps. Elle fournit par refroidissement le tantalate neutre en petites tables hexagonales. D'après deux analyses de ce produit, le rapport de l'oxygène de la soude à celui de l'acide tantalique est de 1 : 4. C'est là, d'après Rose, le tantalate neutre normal.

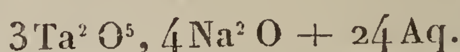
Mais toutes les fois que l'on mêle une dissolution de tantalate de soude avec une dissolution de soude caustique, il se précipite un sel cristallisé comme le précédent en lamelles hexagonales, offrant la même apparence de pureté, mais présentant une plus forte proportion de soude. Rose ne rapporte pas moins de sept analyses de ce sel préparé à différentes époques de ses recherches sur l'acide tantalique; elles s'accordent parfaitement entre elles et donnent toutes

entre les quantités d'oxygène le rapport de 4 : 15. Il a considéré ce sel comme n'étant autre que le tantalate normal mélangé avec un excès de soude. Toutefois il reconnaît lui-même que cet excès de soude ne peut s'y trouver, ni à l'état de carbonate, car ce sel ne fait point d'effervescence avec les acides, ni à l'état caustique, car il l'a toujours lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnassent plus de précipité brun avec l'azotate d'argent. En sorte qu'il reconnaît qu'il ne peut expliquer la présence de cet excès de soude.

Pour moi il est évident que ce dernier produit est le seul pur, et qu'il correspond exactement par sa composition au niobate et au tantalate de potasse décrit plus haut. Quant au sel préparé par le premier procédé, c'est le même mélangé avec une petite quantité de tantalate acide. En effet, les circonstances de sa préparation sont éminemment propres à donner naissance à ce dernier, car H. Rose a lui-même montré que toutes les fois que l'on évapore une dissolution de tantalate de soude, même en présence d'un excès de soude caustique, elle se décompose bientôt et donne lieu à un tantalate acide insoluble en poudre très-fine. J'ai souvent remarqué le même fait, et constaté que cette décomposition peut ne pas se manifester au moment même où l'on concentre la liqueur par l'ébullition, mais pendant le refroidissement subséquent.

Les analyses de Rose conduisent très-exactement à la formule :

$$3Ta^2O^5, 4Na^2O + 24Aq.$$



		Calculé.	H. Rose.		
$3Ta^2O^5$ (1).	1272	65,16	65,44	64,72	65,32
$4Na^2O$ ...	248	12,71	13,26	12,43	12,65
24Aq	432	22,13	»	»	»
	1952	100,00			

(1) Le calcul est fait avec l'équivalent de l'acide tantalique déduit des expériences mêmes de H. Rose.

J'ai répété la préparation de ce sel dans l'espérance de pouvoir déterminer sa forme cristalline plus complétement que ne l'avait fait Rose. J'ai fondu l'acide tantalique avec de la soude caustique; le produit a été traité par l'eau, jeté sur un filtre et lavé jusqu'au moment où l'eau de lavage a commencé à se troubler en tombant dans la dissolution alcaline qui avait passé la première. Alors le résidu a été dissous dans l'eau à l'aide de l'ébullition, et la liqueur filtrée bouillante a laissé déposer le sel cristallisé par refroidissement. J'ai opéré ainsi dans le but de n'avoir que le moins possible de soude en excès. Aussi les cristaux ont-ils été accompagnés d'un léger dépôt pulvérulent de tantalate acide. Mais je l'ai facilement séparé par lévigation, et après avoir laissé sécher les cristaux à l'air, je les ai agités longtemps sur un tamis pour ne conserver que les cristaux les plus gros.

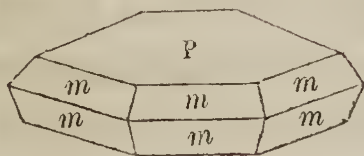
Leur analyse m'a donné :

		Calculé.	Trouvé.
$3 Ta^2 O^5$....	1332	65,61	65,35
$4 Na^2 O$....	248	12,22	12,31
25 Aq......	450	22,17	»
	2030	100,00	

Je n'oserais me prononcer sur la question de savoir si ces cristaux renferment réellement 24 ou 25 équivalents d'eau. Je dois observer seulement que je ne les ai desséchés que par l'exposition à l'air libre, tandis que les analyses de Rose portent sur le sel séché dans le vide.

Bien qu'assez petits, ces cristaux peuvent très-bien se mesurer. Ce sont des lames hexagonales biseautées, dérivant

Fig. 2.



d'un dodécaèdre triangulaire avec une large base (*fig.* 2). Ils offrent un axe unique de double réfraction.

	Calculé.		Trouvé.
$m-m=$	131°4′	*	131° 4′
P : $m=$	124.4		124.14

Tantalate acide de soude, Ta^2O^5, Na^2O.

Ce sel, insoluble dans l'eau, se forme, d'après H. Rose, dans des circonstances très-variées. Toutes les fois que l'on calcine le sel précédent et qu'on le traite par l'eau pour enlever l'hydrate ou le carbonate de soude devenu libre, il reste comme résidu. C'est encore lui que l'on obtient par la fusion de l'acide tantalique avec du carbonate de soude en excès, après que l'on a enlevé par des lavages le carbonate en excès et tout le tantalate soluble qui a pris naissance. La facilité de sa formation et la constance de sa composition, signalées par H. Rose comme des singularités, s'expliquent très-naturellement à présent par la simplicité de sa formule.

FLUOTANTALATES.

L'acide tantalique non calciné, tel qu'on l'obtient après fusion avec les bisulfates alcalins et des lavages prolongés, se dissout très-facilement dans l'acide fluorhydrique et donne ensuite naissance, par l'addition des diverses bases, à des fluosels solubles et cristallisables dont quelques-uns ont été déjà étudiés, mais incomplétement, par Berzélius et H. Rose.

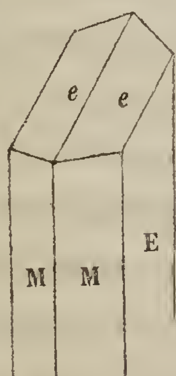
Il ne paraît pas exister de fluoxytantalates correspondant aux fluoxyniobates, à moins qu'on ne range dans cette catégorie les composés insolubles qui tendent à se produire toutes les fois que l'on fait redissoudre dans l'eau pure les fluotantalates. Mais ces composés ne cristallisent pas et n'offrent peut-être pas une composition bien constante.

L'analyse des fluotantalates se fait, comme celle des fluoxyniobates, en les décomposant par l'acide sulfurique concentré, chassant l'excès d'acide par l'évaporation vers 400 degrés, et reprenant par l'ébullition avec l'eau. Elle ne présente aucune difficulté. Le dosage du fluor, dans les fluotantalates alcalins, peut se faire assez exactement en les dissolvant dans l'eau, précipitant l'acide tantalique par l'ammoniaque et l'ébullition, puis, après filtration et lavage, le fluor par le chlorure de calcium.

FLUOTANTALATE DE POTASSE.

Ce sel, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, se présente en aiguilles très-fines, mais dont la forme peut cependant être déterminée; elle est exactement la même que celle du fluoniobate. C'est un

Fig. 3.



prisme rhomboïdal droit MM (*fig.* 3), tronqué par les faces latérales E et terminé par le biseau *ee*.

	Calculé.		Observé.
M — M =	112° 30′	*	112° 30′
E : M =	123.45		123.50
E : *e* =	114.45	*	114.45
e : *e* =	130.30		131. 0
M : *e* =	103.27		103.42

Il a été déjà préparé, décrit et analysé par Berzélius et par H. Rose, et les résultats de leurs analyses, dont je ne donnerai que la moyenne, s'éloignent peu, surtout pour celles de Berzélius, de ceux que j'ai obtenus. Ayant donné le détail de mes analyses à propos de la détermination du poids atomique du tantale, je n'indiquerai ici que leur résultat moyen :

			Moyenne des analyses de		
		Calculé.	Berzélius.	H. Rose.	Marignac.
Ta.......	182	46,31	»	»	»
2K.......	78	19,85	19,54	20,60	»
7F........	133	33,84	»	»	33,42
	393	100,00			
$\frac{1}{2}Ta^2O^5$....	222	56,48	56,99	53,18	56,59
K^2O, SO^3..	174	44,27	»	»	44,29

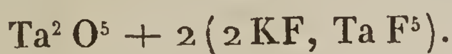
Les résultats obtenus par H. Rose semblent indiquer que son sel était mélangé de fluoniobate.

Il n'est pas possible d'indiquer exactement la solubilité de ce sel; en effet, sa dissolution dans l'eau pure se décompose et laisse séparer un résidu insoluble contenant de l'acide tantalique. On ne peut donc le maintenir en dissolution qu'à l'aide d'un petit excès d'acide fluorhydrique dont la présence augmente rapidement la solubilité du fluotantalate. Je l'avais trouvée d'abord de $\frac{1}{151}$ à $\frac{1}{157}$. Plus tard, je l'ai trouvée seulement de $\frac{1}{200}$ à 15 degrés, en n'ajoutant qu'une très-petite quantité d'acide fluorhydrique.

Suivant Berzélius, il existerait un autre fluotantalate, dont la décomposition donnerait 63 pour 100 d'acide tantalique. Je n'ai jamais réussi à l'obtenir, bien que j'aie répété bien souvent cette préparation en présence d'un excès de fluorure de tantale.

Lorsqu'on fait dissoudre le fluotantalate de potasse dans l'eau pure, et que l'on prolonge un peu l'ébullition, une

partie assez notable de ce sel se décompose. Il se forme un résidu pulvérulent insoluble, il reste en dissolution une partie du fluotantalate non décomposé, qui cristallise par refroidissement, et l'on trouve dans les eaux mères du fluorhydrate de fluorure de potassium. En enlevant les eaux mères et en répétant trois ou quatre fois l'ébullition avec de nouvelles quantités d'eau, on finit par convertir entièrement le fluotantalate en un sel insoluble. La composition de ce sel se rapproche de la formule :



$$Ta^2O^5 + 2(2KF, TaF^5).$$

		Calculé.	Trouvé.	
4 Ta..........	728	59,19	»	»
4 K..........	156	12,68	»	»
5 O..........	80	6,50	»	»
14 F..........	266	21,63	»	»
	1230	100,00		
$2\,Ta^2O^5$.......	888	72,19	72,09	75,13
$2(K^2O, SO^3)$...	348	28,29	28,71	25,75

Mais on ne peut le considérer comme un mélange de fluotantalate et d'acide tantalique, car il est complétement insoluble dans l'eau bouillante.

La formation de ce composé insoluble donne le moyen de constater la présence de la plus petite quantité de fluotantalate dans le fluoxyniobate de potasse.

Il se redissout facilement dans l'acide fluorhydrique et reproduit le fluotantalate de potasse et à la fin une eau mère sirupeuse d'où je n'ai pu retirer aucun produit bien cristallisé.

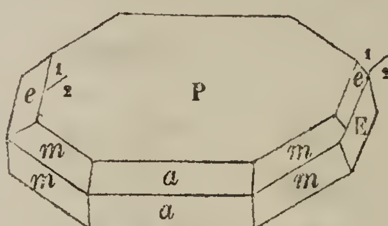
Fluotantalates de soude.

Si l'on dissout le tantalate de soude dans l'acide fluorhydrique étendu et si l'on soumet la dissolution à des con-

centrations successives, on obtient d'abord une série de dépôts grenus n'offrant aucune forme cristalline déterminable. C'est un fluotantalate avec excès de fluorure de sodium. Puis, lorsque le fluorure tantalique s'est concentré dans les eaux mères, elles donnent un nouveau sel en cristaux limpides, c'est le fluotantalate normal, en lames octogonales.

La forme de ces cristaux paraît se rapporter au prisme rhomboïdal droit; ce sont des lames très-minces, offrant

Fig. 4.



une large base P (*fig.* 4) et dont les bords sont formés par les facettes de l'octaèdre rhomboïdal *m* et les troncatures *a* et $e^{\frac{1}{2}}$.

	Calculé.		Observé.
$m - m =$	110° 0′	*	110° 0′
$a : m =$	145. 0		
$E : m =$	125. 0		125. 0
$P : a =$	123.20	*	123.20
$P : e^{\frac{1}{2}} =$	147.30		148
$P : E =$	90. 0		90
$P : m =$	116.45		117
$m - m =$	93.37		

Bien que ces cristaux paraissent assez nets, leurs angles offrent de grandes variations; la base présente plusieurs images, une partie des faces manque souvent. Je ne donne le calcul précédent que comme indication de la forme apparente; car il pourrait bien se faire qu'elle résultât de macles plus ou moins compliquées. J'ai obtenu une fois ce

sel en mamelons cristallins, qui ne semblaient guère pouvoir concorder avec la forme précédente.

Il renferme de l'eau de cristallisation et la perd bien avant 100 degrés, il peut ensuite être chauffé à 130 ou 150 degrés sans perdre de son poids. La composition correspond à la formule :



$$TaF^5, 2NaF + H^2O.$$

		Calculé.	Trouvé.	
Ta..........	182	48,02	»	»
2 Na.........	46	12,14	»	»
7 F..........	133	35,09	35,76	»
H^2O.........	18	4,75	4,95	4,63
	379	100,00		
$\frac{1}{2}Ta^2O^5$.......	222	58,57	58,15	58,35
Na^2O, SO^3...	142	37,47	37,87	38,06

Si l'on dissout ce sel dans l'eau et que l'on concentre sa dissolution, les cristaux primitifs ne se reproduisent pas; mais on obtient d'abord un sel en grains cristallins indéterminables, identique avec celui que j'ai signalé plus haut comme premier produit de la cristallisation du tantalate de soude dissous dans l'acide fluorhydrique. Ce n'est qu'à la fin de la concentration que les eaux mères reproduisent le sel primitif.

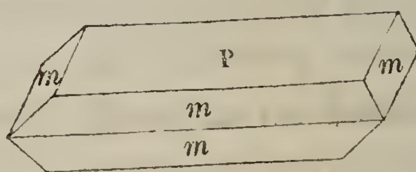
Ce fluotantalate en cristaux grenus indistincts est celui qu'a déjà obtenu et analysé H. Rose. Il a admis que le fluor de ses deux éléments devait s'y trouver dans le rapport de 1 : 2; mais ses analyses lui ayant donné un excès de fluorure de sodium, il a supposé que celui-ci y existait à l'état de mélange. L'analyse que j'ai faite de ce sel, s'accordant parfaitement avec celles de Rose, prouve que c'est un composé bien défini et constant, et que le rapport du fluor dans ses éléments est celui de 3 : 5, ce qui conduit à la formule très-simple $TaF^5, 3NaF$.

		Calculé.	Trouvé.		H. Rose.	
Ta........	182	45,16	»	»	44,25	44,41
3Na........	69	17,12	»	»	16,58	17,86
8F..........	152	37,72	»	37,83	»	»
	403	100,00				
$\frac{1}{2}$ Ta^2O^5......	222	55,09	54,27	55,50	»	»
$\frac{3}{2}$ (Na^2O, SO^3).	213	52,85	52,89	»	»	»

Fluotantalate d'ammoniaque.

Ce sel, très-soluble dans l'eau, cristallise très-bien en lames minces rectangulaires à bords biseautés. Ces lames sont tantôt carrées, tantôt fort allongées dans un sens, de manière à présenter l'apparence d'aiguilles aplaties. Cependant dans tous les cas elles sont formées d'un octaèdre

Fig. 5.



carré, à base très-développée (*fig.* 5). Elles possèdent un axe unique de double réfraction.

	Calculé.	Observé.
P : m =	119° 0′	119° 0′
m — m =	103.36	103.30

Il ne renferme pas d'eau de cristallisation et peut être chauffé à 100 degrés sans perte de poids, du moins d'une manière sensible pendant la première heure, car à la longue ses cristaux perdent leur transparence, et éprouvent une perte continue indiquant une décomposition graduelle. Quand on les chauffe rapidement ils décrépitent violemment.

Leur composition, semblable à celle du sel de potasse, est représentée par la formule $TaF^5, 2AzH^4F$. J'ai donné, à propos du poids atomique du tantale, le détail des expériences relatives à la détermination de l'acide tantalique produit par la décomposition de ce sel. Je n'en rappellerai ici que le résultat moyen, ainsi que le dosage des autres éléments.

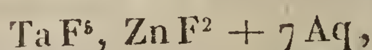
		Calculé.	Trouvé.
Ta........	182	51,85	»
$2AzH^4$......	36	10,26	10,41
7F.........	133	37,89	37,12
	351	100,00	
$\frac{1}{2}Ta^2O^5$.....	222	63,25	63,25

Ce sel peut se redissoudre dans l'eau et cristalliser de nouveau sans altération; cependant, si l'on chauffe longtemps sa dissolution, elle se trouble et donne naissance à un dépôt pulvérulent, comme cela a lieu pour le sel de potasse.

Fluotantalate de zinc.

Ce sel se prépare facilement en ajoutant de l'oxyde de zinc à une dissolution d'acide tantalique dans un excès d'acide fluorhydrique. Il est trop soluble pour cristalliser par le refroidissement de sa dissolution; on n'obtient ainsi qu'une masse confusément cristalline. Par l'évaporation lente dans un air desséché, il se prend en lames rhomboïdales imprégnées d'une eau mère sirupeuse, dont on les sépare en les laissant séjourner sur du papier à filtre sous une cloche, à côté d'acide sulfurique. Mais le produit ainsi obtenu forme une masse compacte, où il est impossible de discerner la forme des cristaux. Ils sont d'ailleurs trop déliquescents pour qu'on pût espérer de déterminer leur forme lors même que l'on parviendrait à les isoler.

L'analyse du sel, après un séjour prolongé dans l'air sec, conduit assez approximativement à la formule



$$TaF^6, ZnF^2 + 7Aq,$$

mais la proportion d'eau n'a aucune importance, car elle correspond à un état de dessiccation indéterminé.

		Calculé.	Trouvé.
Ta	182	35,93	»
Zn	65,5	12,93	»
7 F	133	26,26	»
7 Aq	126	24,88	»
	506,5	100,00	
$\frac{1}{2}Ta^2O^5$	222	43,83	44,27
ZnO, SO^3	161,5	31,88	29,87

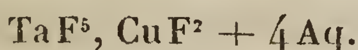
L'excès d'acide tantalique et la proportion trop faible de zinc proviennent de ce que la cristallisation de ce sel est toujours accompagnée d'un dépôt pulvérulent, insoluble, contenant de l'acide tantalique en excès. Un dépôt semblable se forme encore plus abondamment quand on redissout ce sel dans l'eau et qu'on essaye de le faire cristalliser de nouveau.

Fluotantalate de cuivre.

Ce sel se prépare comme le précédent et n'est pas moins soluble, ce qui fait qu'on ne l'obtient le plus souvent qu'en masse cristalline. Cependant j'en ai obtenu une fois une très-belle cristallisation par suite d'un refroidissement atmosphérique qui avait fait baisser de 25 à 15 degrés en vingt-quatre heures la température de la salle dans laquelle se trouvait une dissolution saturée de ce sel. La moitié à peu près était transformée en beaux cristaux bleus, transparents, offrant l'apparence de prismes rhomboïdaux terminés par un pointement à quatre pans.

Malheureusement il est trop déliquescent, du moins dans la saison où je l'ai préparé, pour qu'on puisse en déterminer la forme.

J'ai dosé l'eau dans ce sel en le calcinant avec de l'oxyde de plomb en excès. Cette détermination, plus facile à faire exactement que celle du fluor, suffisait pour constater que ce sel n'était pas un fluoxytantalate comme on aurait pu le supposer en raison de la ressemblance qu'il offre avec le fluoxyniobate de cuivre. Son analyse conduit à la formule



$$TaF^5, CuF^2 + 4Aq.$$

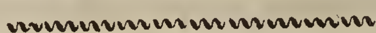
		Calculé.	Trouvé.
Ta.........	182	40,40	»
Cu.........	63,5	14,10	»
7 F..........	133	29,52	»
4 Aq.........	72	15,98	16,01
	450,5	100,00	
$\frac{1}{2}$ Ta^2O^5......	222	49,28	49,82
CuO.......	79,5	17,65	17,54

La dessiccation à 100 degrés ne lui fait perdre qu'une partie de son eau; mais il se dégage en même temps de l'acide fluorhydrique, et le résidu ne se redissout plus qu'en petite partie dans l'eau. Les cristaux qui n'ont pas subi cette dessiccation forment au contraire une dissolution limpide.

Je n'ai pu réussir à préparer un fluotantalate de magnésie. En ajoutant cette terre à une dissolution acide de fluorure tantalique, elle se transforme presque entièrement en fluorure de magnésium insoluble. La liqueur filtrée, concentrée dans le vide, donne naissance à un dépôt blanc, amorphe, adhérent aux parois de la capsule et presque insoluble; puis, lorsque la liqueur concentrée devient sirupeuse, il s'y forme des cristaux grenus indéterminables. L'un et l'autre ne renferment que des traces de magnésie et

ne diffèrent pas des produits que l'on obtient en évaporant une dissolution d'acide tantalique dans l'acide fluorhydrique. Les cristaux sont du fluorure de tantale, le dépôt amorphe une combinaison de fluorure et d'acide tantalique ou peut-être un oxyfluorure.

On voit que tous les fluotantalates que j'ai pu obtenir appartiennent à un même type de composition qui ne peut laisser de doute sur la constitution du fluorure de tantale, et par conséquent sur celle de l'acide tantalique.



MOUVEMENT DES CORPS ÉLASTIQUES SUR LES VERGES ET LES TUBES VIBRANTS (1);

Par M. Auguste KUNDT.

(Traduit de l'allemand par M. E. Feltz.)

M. W. Weber a décrit, dans le tome LIII du *Journal de Schweigger*, p. 308, l'expérience suivante, qu'il a faite avec des tubes de verre vibrant longitudinalement. Dans l'une des extrémités d'un tube de verre suffisamment long, on introduit un bouchon de liége ; on tient ce tube par son milieu, et on frotte l'extrémité ouverte à l'aide d'un linge mouillé, de manière à le faire vibrer longitudinalement. On voit alors le bouchon s'avancer depuis l'extrémité libre du tuyau jusqu'au nœud qui se trouve au milieu. Il reste immobile dès qu'il est arrivé à ce point. D'après Weber, la force qui produit le mouvement est si considérable, que le bouchon se transporte au nœud du milieu, même lorsqu'il entre à frottement, et que le diamètre du tube devient un

(1) Communiqué à l'Académie des Sciences de Berlin le 22 mai 1865, et publié dans les *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI.

peu plus petit vers le milieu. Le bouchon peut même soulever une colonne d'eau de plusieurs pieds placée au-dessus de lui.

Weber énonce simplement le fait sans l'expliquer ; presque tous les ouvrages de physique le citent d'après lui sans l'accompagner d'aucune explication. Cependant on ne voit pas de prime abord comment se produit ce mouvement qui transporte le bouchon depuis le maximum des oscillations longitudinales jusqu'au nœud longitudinal.

On sait qu'un tube frotté longitudinalement exécute toujours deux espèces de mouvements. Il fait des vibrations longitudinales, et ses particules se meuvent dans le sens de la longueur du tube ; mais ce mouvement est toujours accompagné de vibrations transversales, c'est-à-dire de vibrations qui s'exécutent perpendiculairement à l'axe du tube. Ces dernières vibrations seules peuvent mouvoir des corps placés dans l'intérieur ou à la surface d'un tube vibrant. C'est sous l'influence de ces vibrations transversales secondaires que le sable projeté dans un tuyau frotté longitudinalement se groupe sur les spirales nodales découvertes par Savart, et sur les nœuds alternes qui se forment sur les deux faces opposées d'une verge frottée longitudinalement.

Mais ces vibrations transversales ne peuvent déplacer un corps que jusqu'à l'un quelconque des points de leurs lignes nodales, si aucune cause étrangère n'est en jeu. Le phénomène observé par Weber se distingue justement par cette particularité, que le bouchon dépasse, sans s'y arrêter, les lignes nodales secondaires, pour aller gagner le nœud des vibrations longitudinales. Le bouchon passe par-dessus les spirales nodales, et ne s'arrête qu'au milieu du tube, à l'endroit du nœud longitudinal. D'après cela, ce mouvement semble indépendant des vibrations transversales; aussi paraît-on avoir admis qu'il est dû aux vibrations longitudinales. Il était naturel de le croire, puisque, d'après

Weber, la direction du mouvement est bien déterminée, le bouchon s'avançant constamment de la partie libre vers le nœud. Comment ce simple va-et-vient des particules du tube peut-il produire le déplacement du bouchon ? Pourquoi le bouchon se dirige-t-il toujours vers le nœud ? C'est ce qu'il est impossible de voir. Tant qu'on ne cherchera la cause du mouvement que dans la nature des vibrations du tube, ce qu'on sera toujours tenté de faire puisque le bouchon se dirige vers le nœud, on peut être sûr de ne pas trouver une explication satisfaisante. Le mouvement, tel que Weber l'a observé, n'est qu'un cas particulier d'un phénomène plus général. J'ai répété l'expérience de Weber et j'ai été vivement surpris de voir qu'en remplaçant le bouchon par un disque annulaire de liége placé sur le tube, ce disque s'avancait tantôt avec énergie vers le nœud, tantôt se dirigait vers l'extrémité libre d'où il était finalement lancé sur le sol (1). J'ai remarqué qu'un grand nombre de corps, lorsqu'ils se trouvent à l'intérieur ou à la surface d'un tube vibrant, se transportent tantôt avec énergie de l'extrémité libre vers le nœud, tantôt du nœud vers l'extrémité libre; un même corps qui dans une première expérience se dirige vers le nœud peut s'en éloigner lorsqu'on change sa position.

Il résulte clairement de ces expériences que l'explication de ces mouvements ne repose pas uniquement sur la nature des vibrations du tube ; il faut tenir compte en même temps de la forme et de la composition du corps en mouvement.

Pour arriver à l'explication du phénomène, il s'agissait avant tout de déterminer plus exactement les conditions

(1) M. le professeur Stern, de Gœttingue, a eu l'obligeance de m'apprendre qu'il a lui-même indiqué, dans le *Journal de Schweigger*, t. LXI, p. 264, que du papier roulé et des anneaux de papier se meuvent comme les morceaux de liége sur les tubes vibrants. La Note de M. Stern ne donne d'ailleurs aucune indication sur le sens du mouvement ni sur la manière de l'expliquer.

dans lesquelles se produisent ces mouvements ; j'ai fait dans ce but un grand nombre d'expériences de même genre, quoique différentes, dont je vais citer les plus intéressantes.

Pour plus de sûreté, et en même temps pour plus de commodité, les tubes et les verges, au lieu d'être tenus en main, étaient maintenus au moyen de deux pinces vissées sur une table solide, et qui fixaient le tube par deux nœuds. On frottait le tube dans l'intervalle des deux nœuds et l'on observait le mouvement sur l'une des parties libres ; ou bien on frottait l'une des extrémités libres et l'on observait le mouvement sur le milieu. Pour frotter, on employait un linge mouillé lorsque le tube était en verre, un morceau de cuir saupoudré de colophane lorsqu'il était en cuivre. Souvent on se contentait de pincer le tube ou la verge par le milieu ; on frottait alors l'une des moitiés et on observait le mouvement sur l'autre moitié. Le tube peut vibrer en formant plusieurs nœuds, les mouvements produits restent toujours les mêmes entre deux nœuds.

Pour une grande partie de ces expériences les pinces sont inutiles ; les expériences réussissent très-bien lorsqu'on tient le tube à la main.

Les tubes de verre et les verges employés avaient de $1\frac{1}{2}$ pied à 6 pieds de longueur, et variaient considérablement de diamètre. Les verges métalliques avaient presque toujours 1 mètre de longueur.

Partant des expériences de Weber, j'ai opéré tout d'abord avec des tubes de verre ; voici des expériences faciles à répéter avec ces tubes.

1. Dans l'une des extrémités libres d'un tube vibrant avec un ou deux nœuds, on enfonce un bouchon de liége un peu conique, en tournant vers l'extérieur la base du cône. Si le bouchon ne frotte pas trop, on le voit se diriger vers le nœud dès que le tube se met à vibrer. Qu'on retourne alors le bouchon de manière à diriger la base la

plus large vers le nœud, immédiatement on le verra se diriger vers l'extrémité libre, d'où il sera lancé au dehors. L'expérience réussit lorsque le bouchon est à peine conique.

2. Si on place le bouchon entre deux nœuds, on le voit toujours se diriger du côté de la petite base du cône, quelle que soit d'ailleurs sa position entre les deux nœuds.

3. Un anneau de liége, s'appliquant exactement sur le tube, et dont on a rendu l'ouverture légèrement conique, se dirige toujours dans le sens du sommet du cône vers la base la plus large, lorsque le tube est mis en vibration ; ce mouvement est complétement indépendant de la position de l'anneau par rapport au nœud, qu'il s'en éloigne ou qu'il s'en approche. Les *fig.* 1 et 2, *Pl. I*, représentent le tube avec le bouchon conique et l'anneau ; les flèches indiquent le sens dans lequel ils se meuvent.

4. Le bouchon et l'anneau de liége exécutent les mêmes mouvements, même s'ils sont excessivement peu coniques ; il suffit de limer le bouchon avec une râpe un peu grossière et de diriger toutes les aspérités du liége dans le même sens. Mais dans ce cas le mouvement n'est pas aussi énergique. Si l'on donne au bouchon la forme indiquée par la *fig.* 3, il s'avance très-énergiquement dans le sens de la flèche.

5. On peut remplacer les bouchons de liége par des bouchons et des anneaux de caoutchouc, vulcanisé ou non ; si on leur donne les formes indiquées ci-dessus, ils exécutent les mêmes mouvements, c'est-à-dire que selon leur position ils se rapprochent ou s'éloignent du nœud. Un tampon de drap un peu laineux se déplace de la même manière. Mais tous les corps ne se prêtent pas aussi facilement que le liége à ces expériences, parce qu'ils empêchent souvent le tube de résonner.

6. Des bouchons ou des anneaux de liége ou de caoutchouc, *parfaitement cylindriques* et *polis* à leur surface, ne se meuvent pas du tout, ou bien se déplacent comme

du sable projeté dans le tube ; ils s'arrêtent dès qu'ils rencontrent les lignes nodales de Savart, mais ne les dépassent jamais pour se rapprocher ou s'éloigner du nœud longitudinal.

7. Des bouchons ou des anneaux coniques de bois, de métal, ou d'autres substances peu élastiques, ne se déplacent non plus de la même manière que les bouchons de liége coniques : ils ne s'éloignent ni se rapprochent du nœud longitudinal ; ils restent complétement en repos ou s'arrêtent comme le sable, sur les lignes nodales de Savart.

Des expériences que je viens de citer, il résulte déjà que le mouvement de translation du bouchon dépend de deux conditions. Il faut que le corps qui doit se mouvoir ait une forme et une surface déterminées ; de plus, il faut qu'il possède une élasticité considérable, analogue à celle du liége et du caoutchouc.

Le liége et le caoutchouc ne sont pas les seuls corps doués d'une élasticité suffisante ; les différentes espèces de papier ou de carton se prêtent très-bien aux expériences suivantes.

8. On découpe un anneau de papier, dont le diamètre intérieur est un peu plus petit que le diamètre extérieur du tube qui sert aux expériences ; on fait ensuite quelques incisions dans le sens indiqué par la *fig.* 4. Si l'on fait glisser cet anneau sur l'une des extrémités du tube, de manière à faire tourner toutes les pointes vers l'extrémité libre, il se dirige vers le nœud, dès que le tube se met à vibrer. Si on le place ensuite sur le tuyau de manière que les pointes de papier soient tournées du côté du nœud, il se dirige vers l'extrémité du tuyau, d'où il est lancé sur le sol lorsque le tube se met à vibrer.

9. Pour produire ces mouvements il n'est même pas du tout nécessaire que le morceau de papier porte les incisions indiquées dans la *fig.* 4, ni qu'il entoure complétement le tube ; l'expérience réussit très-bien, et d'une manière plus

étonnante encore, lorsqu'on s'y prend de la manière suivante. Dans un morceau de papier on fait, à l'aide d'un couteau très-tranchant, une ouverture quelconque, par exemple une ouverture représentant un triangle équilatéral; on a soin, pendant qu'on coupe, d'incliner un peu le couteau, de manière que le manche se trouve un peu plus haut que la lame. On suspend le triangle sur le tube de manière que la face dirigée du côté du manche pendant qu'on a coupé, soit dirigée vers le nœud du milieu du tube. Dès qu'on fait vibrer le tube, on voit le triangle se diriger assez rapidement vers le nœud. Si l'on suspend ensuite le triangle en tournant vers l'extrémité la face qui, dans l'expérience précédente, regardait le nœud du milieu, on le voit se porter très-rapidement vers l'extrémité pendant que le tube vibre. Ainsi le mouvement est déterminé par la section du triangle. Voici comment: lorsqu'on coupe le papier, le bord est toujours un peu déprimé; de plus, si, comme cela se fait ordinairement, le manche se trouve un peu plus élevé que la lame, la section devient oblique à la surface du papier. L'ouverture ainsi découpée devient donc un cône triangulaire dont la base la plus large est dirigée vers le haut pendant qu'on coupe la feuille. De même qu'un anneau de liége à ouverture conique se dirige vers la base la plus large, de même la feuille de papier se dirige toujours du côté de la grande base de la section conique, c'est-à-dire du côté de la face qui était tournée vers le haut pendant qu'on a coupé le papier.

10. La dernière expérience réussit également bien avec de petit triangles découpés dans du papier à lettre très-mince, et avec des morceaux de carton très-épais, de plus d'un pied de largeur; il suffit de faire la section d'une manière convenable. On peut donner à l'ouverture une forme quelconque; ainsi on peut découper un cercle de façon que le papier ne touche le verre que par un seul point.

11. Si on modifie la section de manière à lui donner une même forme dans les deux sens, ce qui arrive par exemple lorsqu'on se sert de ciseaux pour faire l'ouverture, le papier ne se meut plus de la même manière ; c'est à peine s'il se déplace autant que le ferait un grain de sable.

12. Si on remplace le papier par un morceau de clinquant, on a beau rendre la section aussi oblique que possible, on ne réussit jamais à le faire marcher vers le nœud ou à l'en éloigner.

Il résulte de là que les mouvements ne peuvent se faire que si le corps qui doit se mouvoir est doué d'une élasticité suffisante, et possède une forme convenable. Reste à voir maintenant à quelle partie des vibrations totales du tube vibrant il faut attribuer ces mouvements, et comment ces vibrations agissent sur les corps déplacés. Les vibrations totales d'un tube longitudinal sont beaucoup plus compliquées que celles d'une verge ; en effet, dans les verges les lignes nodales secondaires n'ont plus comme dans les tubes la forme de spirales ; elles consistent en lignes droites diamétrales alternatives. C'est pour cette raison que j'ai répété les expériences précédentes avec des verges.

J'ai fixé en deux points une lame de verre de $1 \frac{1}{2}$ pouce de largeur. On pouvait placer sur cette lame les corps dont on voulait examiner le mouvement, pendant qu'elle vibrait longitudinalement.

13. Des corps peu élastiques, des morceaux de bois, de métal ou de verre ne se rapprochent ou ne s'éloignent jamais du nœud, quelle que soit d'ailleurs leur forme. Des corps très-élastiques, mais parfaitement polis, par exemple des morceaux de liége parfaitement plans, ne se déplacent pas davantage. Tous ces corps restent, ou bien complétement en repos, ou bien se déplacent jusqu'à la ligne nodale secondaire la plus voisine, vers laquelle se dirige aussi du sable projeté sur la plaque.

14. Plaçons sur la lame de verre un morceau de liége ou

de caoutchouc d'environ un pouce carré de surface, et entaillé sous forme de scie, comme on le voit *fig.* 5; dès que la lame se met à vibrer, le morceau de liége se dirige avec une grande énergie dans le sens de la flèche, que ce mouvement l'éloigne ou le rapproche du nœud. On peut charger ce morceau de liége d'environ 200 grammes sans qu'il cesse pour cela de se déplacer. Il n'est même pas nécessaire de l'entailler aussi profondément; il suffit de passer sur sa surface une râpe grossière et de diriger ensuite dans le même sens toutes les aspérités ainsi produites. Le liége se dirige toujours dans le sens de ces aspérités, mais le mouvement n'est pas aussi énergique que lorsque le morceau est entaillé, comme on le voit dans la *fig.* 5. Si l'on donne, au contraire, à ce morceau la forme indiquée par la *fig.* 6, il ne se dirige pas du tout vers le nœud longitudinal, c'est à peine s'il se déplace jusqu'à la ligne nodale secondaire la plus voisine.

15. Avec des morceaux de papier placés sur des verges vibrantes, on peut répéter les expériences que nous avons faites sur les tubes. Cependant les verges, à cause de leurs arêtes aiguës, ne se prêtent pas aussi facilement à ces essais.

Ce que nous avons dit des tubes s'applique aux verges; il faut, pour que le mouvement se fasse, que les corps à déplacer soient très-élastiques, et dans chaque cas particulier le mouvement est déterminé par la forme et la position du corps mobile.

Pour arriver à une explication mécanique de ces mouvements, il faut avant tout savoir si la cause motrice se trouve dans les vibrations longitudinales ou dans les vibrations transversales. Il est complétement impossible de se figurer comment des vibrations purement longitudinales pourraient transporter un corps placé dans un tube ou sur une verge. Malheureusement nous n'avons pas le moyen de faire vibrer longitudinalement une verge sans produire en même temps des vibrations tranversales; on ne peut

donc pas prouver expérimentalement que des morceaux de liége, ou d'autres corps analogues, ne peuvent se déplacer sous l'influence unique des vibrations longitudinales. On peut, au contraire, très-bien prouver que les vibrations transversales suffisent pour produire tous ces mouvements, ce qui élimine naturellement l'idée de les attribuer en partie aux vibrations longitudinales.

16. Suspendons une baguette de verre ou de métal au moyen de deux fils, de manière à la placer horizontalement. Plaçons sur cette verge un morceau de liége de même forme que celui qu'on voit dans la *fig.* 5. Si l'on frappe un petit coup vertical sur la verge, ou bien si, à l'aide d'un archet, on la frotte perpendiculairement à sa longueur, on voit le morceau de liége se déplacer; au lieu de s'arrêter au nœud le plus voisin, il continue à se déplacer dans le sens de la flèche (*fig.* 5). Il dépasse tous les nœuds, et si, au lieu de suspendre la verge, on la soutient en deux points de sa surface inférieure, on peut promener le liége de l'un des bouts de la verge à l'autre, même lorsqu'elle vibre en produisant plusieurs nœuds.

Cette expérience prouve d'une manière directe que ce sont les vibrations transversales qui produisent les mouvements de translation du liége dans un tube vibrant longitudinalement. Avant d'expliquer comment ces mouvements peuvent dépasser les lignes nodales transversales, il me semble nécessaire de montrer comment des vibrations transversales peuvent donner naissance à un mouvement qui ne transporte pas forcément le corps mobile sur une ligne nodale voisine et dont la direction dépend de la forme et de la position du corps mobile.

Lorsqu'un corps très-élastique, par exemple un morceau de liége, repose sur une base solide et que cette base frappe contre le corps, les parties qui touchent le support sont tout d'abord comprimées. Dès que la pression cesse, les particules tendent à reprendre leur position d'équilibre,

et par suite pressent à leur tour contre le support. Mais comme le support est solide, il résiste et le corps est soulevé. La direction de ce mouvement dépend de la direction du coup et de la forme du corps frappé.

Si l'on ne considère que les coups frappés perpendiculairement à leur surface, des coups verticaux par exemple dans le cas d'un corps placé horizontalement, il est clair que le corps frappé rebondira verticalement si sa forme est telle, que les compressions que subissent les particules soient distribuées autour de la direction du coup avec une régularité suffisante pour que la résultante de ces compressions, et par suite aussi la résultante de la réaction, soit une verticale. Mais si le corps a une forme irrégulière ou dissymétrique par rapport à la verticale, les compressions que subissent les particules ne se grouperont pas régulièrement autour de la verticale; leur résultante et par suite la résultante des réactions n'est plus perpendiculaire à la surface vibrante sur laquelle elle est au contraire inclinée. Il en résulte que le corps mobile n'est pas lancé verticalement et par suite ne retombe pas à sa place primitive; il s'éloigne au contraire de sa position primitive dans la direction même du mouvement qu'il a reçu. Qu'une nouvelle pulsation succède à la première, et le corps sera de nouveau lancé dans le même sens; si les pulsations continuent, il se mouvra d'une manière continue dans cette direction. Sur le support SS (*fig.* 7), un morceau de liége uniformément élastique AB est lancé verticalement en l'air lorsqu'on frappe à coups redoublés sur le support, mais il retombe toujours à sa première place. Un morceau de liége de la forme CD serait aussi lancé verticalement en l'air; mais il est clair qu'un morceau de la forme EF serait lancé non pas verticalement, mais dans le sens de la flèche, et si les coups se succédaient, il se déplacerait dans ce sens.

On voit par là pourquoi un morceau de liége placé sur une verge animée de vibrations transversales se dirige, par

exemple, dans le sens de la flèche de la *fig.* 5. Ces considérations fournissent de même l'explication de toutes les expériences précédentes. Les phénomènes qu'on observe sur les verges vibrant longitudinalement sont exactement les mêmes que ceux que l'on constate avec des verges vibrant transversalement, quoique dans ce cas les coups soient obliques et non perpendiculaires à leur surface; il est facile de s'en rendre compte en remarquant que la composante verticale de ces pulsations est de beaucoup la plus grande.

Il est à peu près inutile de chercher une nouvelle preuve de ce fait, qu'un corps est obligé de se mouvoir sur une surface qui exerce une série de pulsations sur lui, lorsque la résultante des compressions qu'il subit ainsi est inclinée par rapport à cette surface. J'indiquerai, cependant, une expérience directe, prouvant qu'une simple compression oblique suffit pour produire ce mouvement.

Dans un bloc AA d'environ 1 pouce cube (*fig.* 8), on a percé un canal BB d'environ 10 millimètres de diamètre, incliné sous un angle d'environ 60 degrés sur la surface. Ce canal est fermé à sa partie supérieure par une plaque métallique CC percée par un petit trou. Un fil de fer assez épais E passe par ce trou et se fixe à un petit morceau de bois D qui remplit exactement le canal. La partie du fil contenue dans le canal est entourée d'un ressort en spirale. Lorsqu'on place ce petit appareil sur une lame vibrante en le chargeant d'un poids, le ressort oblique est comprimé. L'appareil se déplace toujours dans le sens de l'inclinaison du ressort, que la verge vibre transversalement ou longitudinalement.

Mais tous les corps qui, dans les expériences décrites plus haut, se sont rapprochés ou éloignés du nœud, sont suffisamment élastiques pour subir des compressions de ce genre, et leur forme est telle, que ces compressions sont toujours dirigées obliquement à leur surface. Il faut encore

remarquer que ces compressions ne s'exercent qu'à la surface inférieure de ces corps à cause de la faiblesse excessive de leur poids; il s'ensuit que les irrégularités très-petites, qui se produisent à la surface inférieure de ces corps, suffisent pour donner naissance à ces mouvements, ainsi qu'on l'a vu dans le cas du morceau de liége râpé ou du papier à section plus ou moins oblique. Un bouchon placé dans un tube ne peut certainement pas être lancé en l'air; il est déplacé parallèlement à l'axe du tuyau, par la composante horizontale de la réaction qui le lancerait obliquement en l'air s'il se trouvait sur une surface libre.

Il est évident, d'après ce qui précède, que les mouvements que j'ai décrits sont dus aux vibrations transversales du tuyau vibrant; il n'en est pas moins curieux de voir ces corps dépasser les lignes nodales des vibrations transversales sur lesquelles il ne se produit pourtant pas de mouvements. Mais on sait que les lignes nodales sur des verges, comme dans des tubes, ne conservent pas identiquement la même position pendant qu'on frotte le tube ou qu'on l'attaque avec un archet. Tant que la verge vibre, on voit le sable sautiller sur les lignes nodales; dans les tubes, le sable dépasse souvent de plus d'un demi-pouce les lignes nodales. De plus, les corps mis en mouvement ne touchent pas la verge vibrante suivant une ligne mathématique et reçoivent des impulsions bien qu'ils se trouvent sur une ligne nodale; seulement, dans ce cas, ces impulsions sont considérablement affaiblies. Il en résulte aussi que le mouvement de déplacement du corps devient beaucoup moins énergique dans le voisinage d'un nœud, mais les impulsions, quoique plus faibles, suffisent pour le déplacer.

Sur les tubes et les verges, le mouvement cesse complétement à l'endroit des nœuds des vibrations longitudinales; aussi les corps ne dépassent jamais ces nœuds. Cela nous prouve que dans les endroits où il n'y a pas d'oscillations longitudinales il ne se produit non plus de vibrations

transversales ; il en résulte qu'en général l'intensité des vibrations transversales sur des verges vibrant longitudinalement dépend, en chaque point de la verge, de la grandeur des oscillations longitudinales en ce même point, et par suite qu'elle est la plus grande à égale distance de deux nœuds longitudinaux successifs. Ainsi, les mouvements des morceaux de liége dépendent des vibrations longitudinales, mais d'une manière indirecte ; ils ne sont pas produits par ces vibrations, comme on l'a admis généralement d'après les expériences de M. W. Weber ; ce sont les vibrations transversales qui sont les causes réelles du mouvement.

La force avec laquelle se meuvent les corps sur les verges et les tuyaux qni vibrent longitudinalement est considérablement plus grande que la force avec laquelle ils se déplacent sur les verges vibrant transversalement. La force de déplacement des oscillations transversales dans le cas des vibrations longitudinales est très-grande, à cause de la rapidité extraordinaire avec laquelle les vibrations s'exécutent et se suivent. M. Weber a déjà montré la force considérable avec laquelle un bouchon se meut dans un tube frotté longitudinalement ; nous avons vu plus haut que le bouchon soulevait une colonne d'eau considérable. La méthode suivante permet d'apprécier plus facilement encore l'énergie de ces mouvements sur les verges ou dans les tubes. On attache au bouchon un petit fil passant sur une petite poulie et portant à son extrémité un petit plateau. Dans ce plateau, on peut placer à volonté des poids que le bouchon est obligé d'entraîner en se déplaçant. On augmente peu à peu les poids jusqu'à ce que le bouchon ne puisse plus entraîner le plateau. Un morceau de liége entaillé, comme l'indique la *fig.* 5, peut être considérablement chargé et se déplacer très-bien sur une verge vibrante Naturellement, le morceau de liége peut entraîner des poids d'autant plus considérables qu'il est lui-même plus

chargé. On a souvent placé sur une lame de verre de 5 pieds de long un morceau de liége de cette forme, chargé de 200 grammes ; il entraînait très-bien un poids de 200 grammes placé dans le plateau. Un bouchon entaillé, comme celui de la *fig.* 3, entraînait souvent 70 grammes en se déplaçant dans un tube vibrant.



NOUVELLE ESPÈCE DE FIGURES ACOUSTIQUES

et application de ces figures à la détermination de la vitesse du son dans les corps solides et gazeux ;

PAR M. AUGUSTE KUNDT (1).

Traduit de l'allemand par M. E. FELTZ.

Depuis que Chladni nous a appris à rendre visibles les mouvements vibratoires des corps sonores, en projetant à leur surface du sable ou d'autres poudres légères, un grand nombre de physiciens ont mis à profit cette belle expérience et sont arrivés par ce moyen à des conclusions très-importantes en acoustique. Dans ces derniers temps, de nouvelles méthodes, surtout les méthodes optiques et les méthodes graphiques, ont relégué au second plan la méthode de Chladni, qui n'en reste pas moins précieuse pour l'étude des corps sonores ; on sait d'ailleurs qu'une partie des phénomènes observés à l'aide du sable sont restés sans explication théorique suffisante.

Les figures acoustiques étudiées jusqu'ici sur les plaques vibrantes, sur les cloches ou les verges, ont toujours été produites par des vibrations transversales. Les lignes nodales

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVII, p. 497.

alternes et les spirales nodales observées par Savart sur les tubes et les verges vibrant longitudinalement, sont dues, ainsi que Seebeck l'a montré, à des vibrations transversales secondaires. On a, il est vrai, reconnu plus tard que dans certaines circonstances, même en l'absence des vibrations transversales, il peut se produire des figures acoustiques sur des plaques, sous l'influence de tourbillons d'air. M. Faraday a prouvé, en effet, que les figures de poudre de lycopode qui se produisent sur des plaques vibrantes sont dues à des tourbillons, à des courants d'air allant des lignes nodales aux centres de vibration. Mais ces figures ne sont pas des figures acoustiques dans le vrai sens du mot; elles ne sont pas produites par les vibrations de l'air, mais par des courants d'air continus engendrés par la plaque vibrante. On n'a pas encore observé jusqu'ici de figures acoustiques produites par les vibrations de l'air, par exemple par l'air d'un tuyau d'orgue; je me suis assuré par moi-même que dans des tuyaux ouverts ou fermés, courts ou longs, et même dans de petits tuyaux surmontés d'un long tube de verre, et qui, par suite, pouvaient rendre une série de sons, il est impossible de constater un mouvement régulier au moyen d'une poudre légère projetée dans l'intérieur. On peut, comme on sait, rendre visibles les ventres et les nœuds dans un tuyau sonore, en y introduisant une petite membrane sur laquelle on a préalablement projeté un peu de sable. Mais lorsque, sur une pareille membrane, placée entre deux nœuds, le sable se met à sautiller, ce ne sont pas les vibrations directes de l'air qui en sont la cause; l'air fait vibrer la membrane, et ce sont les vibrations transversales de cette membrane qui font sautiller le sable.

Quoique, dans les circonstances ordinaires, la masse d'air qui vibre dans un tuyau d'orgue ou dans un tuyau à anche soit incapable de mettre en mouvement du sable ou de la poussière, ou plutôt de l'accumuler régulièrement à l'endroit des nœuds, je suis pourtant arrivé à communiquer à

une colonne d'air des vibrations capables de déplacer du sable ou de la poudre de lycopode. En m'y prenant d'une manière particulière, j'ai pu forcer cette colonne d'air à grouper le lycopode en ondes si régulières, qu'il est facile d'y reconnaître toutes les ondes isolées et tous les mouvements de l'air. Ces figures de sable ou de poudre de lycopode qui fixent les ondes de l'air et qu'on produit d'après une méthode décrite plus loin, varient de formes avec les circonstances dans lesquelles elles prennent naissance, mais la forme fondamentale reste toujours la même. Je ne puis qu'indiquer dans ce Mémoire les formes principales et leurs particularités les plus caractéristiques; la vue des figures peut seule donner une idée des nuances variées qu'elles présentent. Ces nouvelles figures acoustiques ont tout d'abord l'avantage de permettre de fixer une onde d'air à l'aide d'une poussière fine. Elles peuvent aussi servir à l'étude de certains phénomènes spéciaux; mais elles présentent encore un intérêt plus grand. Leur grande régularité permet de les mesurer, et comme leur longueur est égale à celle de l'onde génératrice, elles nous fournissent ainsi un moyen direct de déterminer les longueurs d'onde de l'air. On peut remplacer l'air par les différents gaz et vapeurs; ces figures fournissent donc, ainsi qu'on le verra plus loin, un moyen très-simple de déterminer la valeur du son dans les gaz et dans les vapeurs. Je n'ai pas encore eu le temps d'appliquer cette méthode à des études complètes; mon Mémoire n'a d'autre but que de décrire ces figures et la manière de les produire, et de montrer jusqu'à quel point leur régularité permet de les utiliser à diverses recherches.

Dans un tube de verre d'environ 4 pieds de long sur $\frac{3}{4}$ de pouce de diamètre, versons un peu de poudre de lycopode, en ayant soin de secouer le tube de manière à distribuer le lycopode sur toutes ses parois. Si l'on faisait maintenant vibrer le tube longitudinalement, on verrait la poudre de lycopode se réunir à la partie inférieure du tube en certains points

appartenant aux spirales nodales de Savart. Si l'on a soin, après avoir bien distribué le lycopode dans le tube, de fermer ses deux extrémités à l'aide de deux bons bouchons de liége, et de fixer le tube par un ou deux nœuds, le lycopode ne se réunit pas sur les spirales nodales, mais prend sur le fond du tube une disposition particulière. La *fig.* 9, *Pl. I*, indique la figure acoustique produite sur une longueur de quelques pouces. On remarque des accumulations périodiques de sable, composées d'une série de couches transversales, séparées par de petits intervalles vides. Si l'on frotte de nouveau le tube, on voit la poudre tourbillonner dans l'intérieur et se déposer de nouveau suivant la même figure, lorsque les vibrations ont cessé. Les monticules les plus gros ont conservé leur position et leur forme; mais les petites stries transversales, sans avoir perdu leur aspect, ne sont pas restées absolument identiques. Si l'on frotte très-rapidement le tuyau et qu'on interrompe brusquement le mouvement en appuyant sur le tube le drap qui sert à le frotter, la figure change presque toujours; les grands monticules de poussière persistent, mais les stries ont complétement disparu. Si on continue à frotter le tube pendant longtemps, les figures acoustiques disparaissent peu à peu, et la poussière va s'accumuler sur la partie inférieure des spirales de Savart. On peut cependant produire des figures plus régulières que celles de la *fig.* 1; il suffit pour cela de bien distribuer le lycopode sur les parois et de frotter le tube avec beaucoup de précautions. On obtient ainsi des figures dans lesquelles les monticules de lycopode sont séparés par des places à peu près rondes, entourées d'un léger anneau de lycopode (*fig.* 10).

Avant de passer à une étude plus approfondie de la forme de ces figures, il ne sera pas inutile d'examiner la manière dont elles prennent naissance. Ainsi que je l'ai indiqué plus haut, ce sont les ondes d'air produites dans l'intérieur du tube qui leur donnent naissance.

J'ai dit que c'est l'air en mouvement qui dépose le lycopode sous la forme de ces figures, et que celles-ci ne sont pas dues aux vibrations transversales ou longitudinales du tube lui-même. Cela résulte clairement des remarques suivantes : 1° ces figures ne prennent pas naissance lorsque le tube reste ouvert à ses deux extrémités ; 2° le nombre des monticules de lycopode varie, ainsi que nous le verrons plus loin, lorsque le tube est rempli d'un gaz autre que l'air ; enfin, dans un tube vide et fermé à ses deux extrémités, le lycopode ne donne pas naissance à ces figures, mais se réunit sur les points inférieurs des spirales de Savart.

On peut se demander comment l'air contenu dans un tube fermé peut exécuter des vibrations assez régulières pour grouper la poudre de lycopode d'une manière aussi nette : l'expérience permet de répondre très-facilement à cette question.

On sait que les vibrations longitudinales des verges ou des tubes donnent naissance à des sons très-forts et produisent des vibrations très-énergiques dans l'air. Si l'on cherche maintenant quelles sont les parties du tube ou de la verge qui communiquent leurs vibrations à l'air, on trouve que cette communication se fait surtout par le choc des extrémités libres contre l'air. On pourrait supposer que les parois du tube frottent contre l'air pendant leur mouvement de va-et-vient et le mettent ainsi en mouvement ; on pourrait aussi penser que les vibrations transversales, qui accompagnent toujours les vibrations longitudinales se communiquent à l'air. Cependant je n'ai pu réussir, dans mes expériences, à constater l'existence de vibrations produites dans l'air le long des parois d'un tube vibrant longitudinalement. Dans tous les cas, ce sont les extrémités libres qui donnent surtout naissance au son.

On ne peut donc admettre que dans les tubes fermés les vibrations de l'air soient produites par les vibrations transversales ou bien par le frottement des parois du tube contre

la colonne d'air. La production d'ondes fixes dans l'intérieur du tube ne peut provenir que des extrémités. Lorsqu'on ferme les deux extrémités d'un tube par deux surfaces planes, par exemple par deux bouchons de liége, ces deux surfaces compriment et dilatent alternativement l'air renfermé dans le tube, lorsqu'on fait vibrer celui-ci en le tenant par le milieu et en frottant l'une de ses extrémités. En effet, pendant que le tube vibre, il s'allonge et se raccourcit successivement, et le nombre des compressions et des dilatations alternatives de l'air est égal au nombre de vibrations exécutées par le tube. Il en résulte que l'air est obligé de se mettre à vibrer d'une manière continue et de rendre identiquement le même son que le tube. Comme la vitesse de propagation du son est beaucoup plus grande dans le verre que dans l'air, lorsque ces deux corps vibrent longitudinalement, leurs longueurs d'ondes sont directement proportionnelles à la vitesse du son dans chacun d'eux. Dans le verre, le son se propage près de seize fois plus vite que dans l'air. Si l'on fait vibrer un tube de verre en le tenant par le milieu et en le frottant à l'une des extrémités, sa longueur totale est égale à une demi-longueur d'onde; on peut, en effet, compter dans l'intérieur du tube seize monticules de lycopode. Chacune de ces proéminences correspond donc à une demi-longueur d'onde dans l'air (1).

Nous trouverons plus loin une preuve directe de l'origine des ondes de l'air; mais l'essai suivant permet de s'assurer facilement qu'on est dans le vrai en les attribuant aux pulsations produites par les extrémités fermées du tube.

On pince un tube au quart de sa longueur à partir de l'extrémité libre, et on le frotte par le milieu; il se produit

(1) Dans ce Mémoire, on prend pour longueur d'onde l'ensemble d'une condensation et d'une dilatation; par suite, l'espace compris entre deux nœuds consécutifs est une demi-onde. Il est naturel, d'après cela, de compter les couches de lycopode par demi-ondes et non par ondes complètes, puisque les nœuds successifs forment les points de séparation de ces proéminences.

un premier nœud à l'endroit où le tube est pincé, et un second au quart de la longueur du tube à partir de l'autre extrémité. Si l'on ferme les extrémités du tube, il se produit des figures acoustiques comme dans les expériences précédentes, mais en nombre différent. Si l'on transporte maintenant les bouchons à l'endroit même des nœuds, on a de nouveau une colonne d'air limitée par deux surfaces planes ; mais lorsqu'on fait vibrer le tube, il ne se produit plus de figures acoustiques, et cela parce que les bouchons sont placés aux nœuds, c'est-à-dire dans des endroits où les particules de verre ne vibrent pas du tout.

Si, tout en laissant l'un des bouchons à l'endroit d'un nœud, on déplace l'autre en le faisant glisser dans l'intervalle des deux nœuds, on voit immédiatement reparaître les figures acoustiques produites par la colonne d'air. En effet, le bouchon placé entre les deux nœuds se meut avec les particules de verre, et dans le mouvement de va-et-vient qu'il prend ainsi, il vient frapper la colonne d'air. Ainsi, on peut dire d'une manière générale que les figures acoustiques prennent naissance lorsque les deux bouchons, ou au moins l'un d'eux, se trouvent dans une partie du tube animée des mouvements de va-et-vient produits par les vibrations. Mais elles ne se forment jamais lorsque les bouchons se trouvent aux nœuds, où il se produit bien des condensations et des dilatations successives, mais jamais des mouvements.

Il est à remarquer qu'il est complétement inutile de fermer les deux extrémités du tube vibrant ; il suffit de placer à l'une des extrémités ou bien entre deux nœuds quelconques une paroi solide. Cette paroi frappe l'air et le met en vibrations, absolument comme l'air d'un tuyau ouvert se met à vibrer d'une manière continue sous l'influence du mouvement qui lui est communiqué à l'un des bouts du tuyau. Mais, en général, on fait mieux de fermer les deux extrémités du tube ; dans ce cas, l'intensité des oscillations

de l'air paraît être plus grande. Toujours est-il que les figures acoustiques se forment plus facilement et d'une manière plus régulière.

Théoriquement parlant, il ne devrait se former d'ondes énergiques continues dans l'air, que lorsque l'onde qui correspond au son du tube est une partie aliquote de la longueur comprise entre les deux plaques qui en ferment les extrémités. Cependant les figures acoustiques se produisent dans tout tube fermé aux deux bouts, qu'il remplisse ou non cette condition de longueur; seulement leur forme dépend du rapport des longueurs du tube de verre et de l'onde correspondante. J'indiquerai plus loin une méthode convenable pour étudier l'influence du changement de longueur de la colonne d'air sur la formation des figures acoustiques; il suffira d'indiquer ici que dans un tuyau fermé aux deux bouts, les ondes produites dans l'air sont plus régulières et leur intensité est plus énergique lorsque la longueur d'onde est une partie aliquote de la longueur du tube. Comme d'ailleurs la forme des figures dépend de la régularité et de l'intensité des ondes, elle change lorsque le rapport de la longueur du tube à la longueur des ondes varie lui-même.

Les figures de lycopode varient un peu avec les circonstances dans lesquelles elles se produisent; les *fig.* 9 et 10 donnent une idée de leurs formes principales. La *fig.* 10 est surtout remarquable par les trous particuliers qui se trouvent entre deux accumulations successives de sable. Ces *trous* désignent, comme nous le verrons plus tard, les endroits où se forment les nœuds de la colonne d'air vibrante. Je ne veux pas expliquer en ce moment comment ces trous se produisent; je puis cependant dire qu'ils ne sont pas complétement indépendants des vibrations du tube. A l'endroit des nœuds longitudinaux, ces trous sont plus grands que dans l'intervalle de deux nœuds ou aux extrémités du tube. Cela tient peut-être uniquement à ce

que, dans l'intervalle des nœuds, la poussière est lancée avec plus de violence loin des parois du tube, et soumise ainsi à l'influence des vibrations de l'air qui peuvent mieux la déplacer; à l'endroit des nœuds les mouvements des particules de verre sont effectivement très-petits. Il n'est pas très-facile de produire ces trous d'une manière bien régulière sur toute la longueur d'un tube; cette expérience exige une certaine habitude pour être bien faite. La manière dont se fait le frottement, la substance avec laquelle on frotte, la manière dont le tube est soutenu, sont autant de circonstances qui influent sur la formation de ces trous. Je me sers ordinairement d'un drap de laine assez épais, imbibé complétement d'eau, sans pourtant être trop mouillé. Un morceau de tricot de laine, un bas de laine, par exemple, peut très-bien servir au même usage. On peut maintenir le tube horizontalement en le tenant dans la main gauche, au milieu ou au quart de sa longueur, en appuyant la main contre une table; on peut aussi le serrer dans deux pinces semblables à celle qui est indiquée *fig.* 13. Quant au corps léger qui doit servir à l'expérience, la poudre de lycopode est la substance la plus convenable; le sable ou d'autres poudres plus lourdes ne se déplacent pas sous l'influence de l'air dans un tube vibrant longitudinalement. Pour réussir, il faut employer une poudre au moins aussi légère et aussi fine que la poudre de lycopode.

Bien que la forme des figures de lycopode puisse varier dans les différentes circonstances, leur nombre reste exactement le même pour un même tube, ou du moins il ne varie que d'une fraction très-petite de la demi-longueur d'onde. *Tant que le rapport de la vitesse du son dans l'air et dans le gaz employé reste la même, la longueur et le diamètre du tube sont complétement indifférents.* Dans un tube de verre quelconque, vibrant avec un nœud au milieu, quels que soient son diamètre et sa longueur, le nombre d'ondes de lycopode produites, c'est-à-dire le nom-

bre de demi-ondes d'air, reste toujours à peu près 16. J'ai vérifié ce nombre en opérant sur des tubes de 6 pieds de long sur 3 pouces de diamètre, et sur des tubes de 1 pied de long sur une ligne de diamètre. Si, au contraire, le tube vibre avec deux nœuds, il se forme 32 demi-ondes (1) ; s'il vibre avec 3 nœuds, il se produit 48 demi-ondes, etc. Dans le premier cas, lorsqu'il n'y a qu'un nœud, la longueur du tube représente une demi-onde dans le verre; dans le deuxième cas, elle représente une onde entière, et par suite le son a monté d'une octave; enfin, dans le troisième cas, le tube représente 3 demi-ondes, et le son a monté de nouveau d'une quinte. La grandeur des ondes d'air correspondantes a diminué dans les rapports de 3 : 2 : 1, ou, ce qui revient au même, leur nombre a augmenté dans les rapports de 1 : 2 : 3, c'est-à-dire comme les nombres 16 : 32 : 48. Pour déterminer le rapport des vitesses du son dans le verre et dans l'air renfermé dans le tube, il est donc complétement indifférent de faire vibrer le tube avec 1, 2, ou 3 nœuds; il se produit toujours 16 demi-ondes dans l'air, pour 1 demi-onde dans le verre.

Les figures de lycopode produites dans un tube se prêtent de deux manières aux déterminations numériques et aux mesures. Tout d'abord il est clair qu'elles peuvent très-bien servir à déterminer la hauteur du son rendu par un tube vibrant longitudinalement, si on a soin de le fermer aux deux extrémités, ou au moins à l'une des deux. On y produit les figures de lycopode, et l'on détermine de la manière la plus exacte possible la longueur d'une onde de lycopode, en mesurant la longueur totale d'un certain nombre de ces ondes. Comme on connaît avec une exactitude suffisante la vitesse du son dans l'air pour une température donnée, la longueur d'une onde de lycopode, qui

(1) On admet toujours que la vitesse du son dans le verre est à peu près 16 fois plus grande que la vitesse du son dans l'air à la température ordinaire; mais pour la plupart des verres elle est à peine 15 fois plus grande.

n'est autre que la longueur d'onde dans l'air du tube, permet de calculer le nombre de vibrations exécutées par l'air. Comme le nombre de vibrations doit être le même pour le verre et pour l'air, on a donc déterminé en même temps la hauteur du son rendu par le tube.

On comprend facilement que les figures de lycopode ne donnent pas seulement le rapport des vitesses du son dans le verre et dans l'air, mais qu'elles peuvent de même donner la vitesse du son dans un gaz quelconque remplissant ce tube à la place de l'air. Si, dans un tube de verre fermé aux deux bouts, se trouve un gaz autre que l'air, il ne se produit plus 16 ondes de lycopode pour une onde dans le verre; le nombre d'ondes formées dépend du rapport des vitesses du son dans le verre et dans le gaz. On voit facilement que *les nombres d'ondes de lycopode, dans des tubes vibrant longitudinalement et remplis de gaz différents, doivent être en raison inverse des vitesses de propagation du son dans ces gaz; les longueurs des ondes de lycopode sont directement proportionnelles aux vitesses du son.*

On peut prendre pour unité la vitesse du son dans l'air, et rapporter, comme on le fait ordinairement, la vitesse du son dans les différents gaz à sa vitesse dans l'air.

Il est très-facile de remplir un tube d'un gaz quelconque, de produire dans ce tube les figures de lycopode décrites plus haut, et de déterminer ainsi la vitesse du son dans ce gaz. Pour les besoins de la démonstration, on peut préparer une fois pour toutes une série de tubes fermés, contenant des gaz différents; à l'aide de ces tubes, on peut alors reproduire à volonté les figures particulières à chaque gaz et faire voir ainsi comment la vitesse de propagation du son varie dans les différents gaz. Le résultat de l'expérience ne dépend nullement de la longueur ni du diamètre du tube; des tubes de diverses grandeurs, remplis de gaz différents sont comparables entre eux, puisque le nombre d'ondes de lycopode produites est complétement

indépendant de la grandeur du tube. Je me suis d'abord confectionné une pareille série de tubes sonores, en faisant passer un courant de gaz bien sec à travers le tube destiné à le contenir; l'air étant complétement chassé, j'enfonçais rapidement dans chacune des extrémités du tube un bouchon que je couvrais ensuite d'un mastic complétement imperméable à l'air. Plus tard, je reconnus qu'il n'est pas nécessaire de fermer les tubes par des surfaces complétement planes; je profitai de cette remarque et je fis simplement fondre au chalumeau les tubes remplis de gaz.

Les tubes de 1 mètre de long sur $0^m,01$ à $0^m,015$ de diamètre se prêtent très-bien aux expériences.

Pour montrer comment la vitesse de propagation du son varie dans les différents gaz, on peut se servir de tubes remplis d'air, d'acide carbonique, de gaz d'éclairage et d'hydrogène. En faisant vibrer ces tubes avec deux nœuds, on obtient très-approximativement les nombres suivants :

Air............	32	ondes de lycopode.
Acide carbonique..	40	»
Gaz d'éclairage...	20	»
Hydrogène.......	9	»

D'après cela, les vitesses de propagation pour les trois derniers gaz, celle de l'air étant prise pour unité, sont :

Acide carbonique........ $= \frac{32}{40} = 0,8$

Gaz d'éclairage.......... $= \frac{32}{20} = 1,6$

Hydrogène............. $= \frac{32}{9} = 3,56$ (1).

Dulong a trouvé pour l'acide carbonique 0,79, et pour l'hydrogène 3,8.

(1) Les figures de lycopode se produisent souvent très-difficilement dans l'hydrogène. Il est bon de chauffer avec précaution le tube avant de le frotter.

On voit que les nombres déterminés d'une manière si simple concordent assez bien avec ceux que Dulong a trouvés en employant une méthode bien plus compliquée. La méthode que je viens de décrire a de plus l'avantage de permettre de rendre visibles, chaque fois qu'on le désire, les différences de propagation dans les divers gaz.

On peut très-bien remplacer les gaz par des vapeurs quelconques. Je me bornerai à dire que dans un tube rempli de vapeur d'éther à la température ordinaire, il se produit plus de 50 ondes de lycopode, lorsqu'on le fait vibrer avec deux nœuds, et qu'il suffit de saturer l'air de vapeurs d'éther pour porter de 32 à 40 le nombre d'ondes de lycopode.

Les figures de lycopode ainsi produites ne peuvent cependant pas servir à des mesures exactes de la vitesse du son dans les gaz et dans les vapeurs, et cela pour une foule de raisons. Dans le but de les rendre propres à des déterminations très-exactes, j'ai modifié la manière de les produire; outre la précision qu'elle permet d'atteindre, cette nouvelle méthode a d'autres avantages réels sur la première.

Comme on l'a vu plus haut, l'air renfermé dans le tube n'est mis en vibration que par suite des pulsations provenant de l'extrémité fermée; il était donc tout naturel de faire frapper cette extrémité plane contre l'air d'un autre espace limité. On y arrive facilement de la manière suivante. Sur le milieu du tube AA' (*fig.* 14), on fixe un bouchon KK. Le tube AA entre dans un tube plus large BB' qui s'adapte sur lui par l'intermédiaire du bouchon KK. L'extrémité A du tube AA' est fermée par un bouchon *a*, qui a la forme indiquée dans la figure, et dont le bord extérieur remplit presque complétement le tube BB' sans toutefois frotter contre ses parois. Le tube BB' est fermé à son extrémité B par un bouchon *b*, dans lequel on a mastiqué un manche en verre ou en métal, à l'aide duquel on peut

le déplacer dans le tube. On tient l'appareil par KK, et l'on frotte l'extrémité KA′ du tube intérieur. Pendant que ce tube vibre, le bouchon *a* produit une série de chocs contre l'air renfermé entre les deux bouchons *a* et *b* et le met ainsi en vibration. Si donc il se trouve de la poudre de lycopode dans le tube, elle se groupera sous l'action des vibrations de l'air et formera les figures que nous connaissons. Cette manière de produire les figures de lycopode est préférable à celle qui consiste à les produire dans le tube même qui vibre. En effet, lorsque le tube dans lequel elles se forment ne vibre pas, la régularité des figures engendrées par les vibrations de l'air ne peut pas être détruite par les vibrations du tube. De plus, on peut déplacer le bouchon *b* et modifier la longueur de la colonne d'air, sans changer celle du tube vibrant. Enfin il n'est pas du tout nécessaire de prendre pour corps vibrant un tube de verre; on peut remplacer le tube AA′ par une verge massive d'une substance quelconque, pourvu qu'elle puisse vibrer longitudinalement.

Le déplacement du bouchon *b* permet d'étudier facilement l'influence que la variation du rapport de la longueur de la colonne d'air totale et de celle de chaque onde isolée exerce sur la forme des figures de lycopode. Nous verrons plus loin que ces figures diffèrent considérablement suivant que l'onde d'air est ou non une partie aliquote de la colonne d'air totale.

Comme on peut remplacer le tube de verre AA′ par une verge quelconque, cet appareil ne sert pas seulement à déterminer la vitesse de propagation du son dans les gaz, il peut très-bien être employé pour la détermination de la vitesse du son dans tous les corps solides qu'on peut faire vibrer longitudinalement. On peut remplacer le tube AA′ par des verges en bois ou des verges métalliques, produire en les faisant vibrer les figures de lycopode décrites plus haut, et mesurer ensuite la longueur de l'onde de lyco-

pode et la longueur de la verge vibrante. Le quotient de ces deux nombres donne immédiatement la vitesse du son dans chacun des corps étudiés, celle du son dans l'air étant prise pour unité. Il est d'ailleurs inutile de fixer à l'aide d'un bouchon placé au milieu du tube vibrant, ou à l'endroit d'un autre nœud, le tube dans lequel on veut produire les figures de lycopode. Il suffit d'introduire la verge vibrante dans un tube un peu plus large, pour voir apparaître immédiatement les figures de lycopode dans ce tube.

Avant de procéder à la détermination de la vitesse du son dans quelques corps solides, il sera utile de considérer un peu plus attentivement les diverses formes que présentent les figures produites dans l'appareil que je viens de décrire. L'appareil décrit plus haut (*fig.* 14) remplit très-bien son but, les bouchons KK, *a* et *b* peuvent durer assez longtemps. Cependant, pour avoir à ma disposition un appareil moins sujet à se déranger, j'ai fait construire celui qui est indiqué *fig.* 15. Sur le milieu du tube AA′, qui a environ 1 mètre de long et 1 centimètre de diamètre, on a mastiqué un bouchon KK; ce bouchon entre à frottement dans le tube extérieur BB′, qui s'arrête contre le rebord du bouchon. Sur le tube BB′ on a mastiqué solidement un anneau de laiton *cc*, qui porte un pas de vis. Le bouchon et le tube extérieur sont serrés l'un contre l'autre à l'aide d'un couvercle *aa* se vissant sur l'anneau *cc*, ainsi qu'on peut le voir dans la figure. L'autre extrémité du tube BB′ porte de même un anneau à pas de vis, sur lequel on peut visser le couvercle *ee*. Une tige de laiton *f* passe à frottement doux dans ce couvercle, et porte dans l'intérieur du tube un bouchon *g* de caoutchouc vulcanisé noir.

Dans l'extrémité A du tube intérieur on a mastiqué un autre bouchon de caoutchouc (*h*), remplissant presque complétement le tube extérieur. On recouvre les deux bouchons *h* et *g* d'une lamelle de cuir mince, pour les empêcher de rayer le verre lorsqu'on introduit du sable

dans le tube. Enfin, on peut percer deux trous dans le tube BB′ en m et n, et y adapter de petits tubes métalliques à l'aide d'une garniture métallique. Sur chacun de ces tubes on peut placer un robinet permettant de pomper tout l'air qui se trouve dans le tube et de le remplacer par un gaz quelconque ; il suffit pour cela que les bouchons ferment hermétiquement. Le couvercle (aa) ferme suffisamment le tube BB′ ; à l'autre l'extrémité il faut fermer le couvercle qui laisse passer la tige f, en le recouvrant d'un tube de caoutchouc. On a figuré en pointillé les tubes latéraux et les robinets (1).

Introduisons maintenant dans le tube BB′ un peu de poudre de lycopode, répandons-la uniformément sur les parois, et faisons vibrer le tube AA′. Si nous avons soin de déplacer le bouchon f, nous trouverons facilement une position pour laquelle la poudre de lycopode se fixe sur certains points placés à la partie inférieure du tube maintenu horizontal ; ces points sont à des distances rigoureusement égales les uns des autres. La *fig.* 11 représente la disposition du lycopode. Si on n'a mis que très-peu de lycopode dans le tube, ces points sont très-nets et ne se voient pas seulement sur le fond du tube ; le lycopode s'élève alors sur les parois sous forme d'anneaux perpendiculaires à la longueur du tube. Les petites accumulations de lycopode désignent les positions des nœuds des ondes d'air fixes, et la distance qui sépare deux de ces proéminences est égale à la demi-longueur d'une des ondes produites dans la colonne d'air. Un de ces points se trouve toujours auprès du bouchon mobile, et un second auprès du bouchon qui termine le tube vibrant. On a indiqué dans la *fig.* 15 les positions de ces points dans le tube intérieur. Les en-

(1) M. Reichel, à Berlin, construit la série d'appareils et de tubes nécessaires à ces expériences. Les quatre tubes remplis d'acide carbonique, d'air, de gaz d'éclairage et d'hydrogène se prêtent très-bien à la démonstration de la différence de vitesse dans les différents gaz.

droits où le lycopode s'accumule sont les nœuds de la colonne d'air vibrante ; on ne saurait en douter en voyant, pendant que le tube vibre, la poudre de lycopode se déplacer et se réunir en ces endroits. Il faut donc nécessairement qu'il se produise toujours un de ces points de poussière auprès du bouchon mobile, puisqu'il y a toujours un nœud à cet endroit. Ce qu'il y a de curieux, c'est qu'il se produise un autre de ces points de lycopode, et par suite un nœud, à l'extrémité du tube vibrant AA′, comme on le voit dans la *fig.* 15. Cette production d'un nœud à l'endroit même où le son se produit paraît invraisemblable. Je me contente de rapporter le fait sans chercher à l'expliquer. J'ajouterai que si le petit tas de lycopode n'est pas toujours très-visible en cet endroit, on voit dans tous les cas un de ces points nettement formé à une demi-longueur d'onde à partir de l'extrémité du tube vibrant.

Lorsqu'on déplace le bouchon mobile qui ferme le tube dans lequel se trouve la poudre de lycopode, d'une quantité égale à la moitié de la distance de deux points de lycopode, c'est-à-dire d'un quart d'onde entière, on obtient une figure différente, semblable à celle de la *fig.* 10. A la place des petits tas de lycopode se trouvent les *trous* de la *fig.* 10, et ces trous se trouvent identiquement aux mêmes endroits que les petits tas de l'expérience précédente, si l'on compte les distances à partir du bouchon mobile ; ils correspondent donc aussi aux nœuds de la colonne d'air. Comme il se trouve un de ces trous auprès du bouchon mobile où il faut qu'il y ait toujours un nœud, il ne peut se trouver un pareil trou à l'extrémité du tube vibrant. La distance de cette extrémité au premier trou sera nécessairement égale à la moitié de la distance de deux trous, c'est-à-dire égale au quart d'une onde entière.

Ainsi, dans ce cas, la colonne d'air vibre comme un tuyau d'orgue fermé qui donne un de ses harmoniques supérieurs. Le premier nœud se trouve à un quart d'onde du point où

le son se produit, et le dernier contre le couvercle solide de la colonne d'air.

La grande différence de formes des figures de lycopode, pour les différentes longueurs de la colonne d'air, est très-remarquable. Bien qu'on voie la *fig.* 10, avec ses trous, se transformer insensiblement dans la figure à points, lorsqu'on change peu à peu la longueur de la colonne d'air, il n'en est pas moins vrai qu'on ne voit pas clairement pourquoi dans l'un des cas la poudre de lycopode se réunit à l'endroit des nœuds, tandis que dans l'autre cas elle tourbillonne entres les deux nœuds, pendant que ceux-ci s'entourent d'un anneau de poudre très-fin. Quelques expériences que j'indiquerai plus loin semblent prouver que cette différence de forme dépend de l'intensité des vibrations de la colonne d'air intérieure. Il n'en reste pas moins à expliquer pourquoi l'intensité des vibrations est beaucoup plus grande lorsque la longueur de la colonne d'air est un multiple de la demi-onde que lorsqu'elle est un multiple d'un quart d'onde. L'intensité des vibrations de l'air exerce une grande influence sur la forme de ces figures; c'est ce qui résulte de ce fait, que si l'on frotte très-doucement et avec beaucoup de précaution le tube vibrant, on peut, sans changer la longueur de la colonne d'air, produire des trous de lycopode là où il se forme des tas lorsqu'on frotte plus énergiquement. Lorsque l'extrémité du tube vibrant ne remplit pas complétement le diamètre intérieur, c'est-à-dire lorsque la surface qui frappe l'air est devenue plus petite que dans les appareils précédents, la figure à trous prend toujours naissance, même lorsque la longueur de la colonne d'air est un multiple de la demi-longueur d'onde. Lorsqu'on remplace la poudre de lycopode par du sable, on voit que le sable qui restait immobile dans le tube vibrant primitif, fermé aux deux bouts, se meut dans cet appareil lorsque la longueur de la colonne d'air est un multiple de la demi-onde;

il reste, au contraire, immobile lorsque la colonne est un multiple d'un quart d'onde. Le sable se meut dans les circonstances dans lesquelles le lycopode forme de petits tas, mais il reste immobile lorsque le lycopode produit la figure à trous; de plus, lorsque le sable se meut, il donne naissance à une figure qui a beaucoup d'analogie avec la figure à trous de la poudre de lycopode. A l'endroit des nœuds, le sable ne se meut pas, mais dans les intervalles il se dispose suivant des lignes transversales très-nettes, indiquées dans la *fig.* 12. Dans les endroits où le sable se trouve sur une plus grande épaisseur, ces lignes sont plus larges et plus éloignées les unes des autres; là où le sable se trouve en moins grande quantité, ces lignes sont plus étroites et plus rapprochées (1). D'autres poudres lourdes, comme de la limaille de fer fine, se comportent comme le sable. Ainsi l'intensité des vibrations de l'air dans le tube est toujours suffisante pour mettre en mouvement la poudre de lycopode; quant aux poudres plus lourdes, elles ne sont déplacées que dans des conditions spéciales, lorsque le lycopode se groupe en petits tas.

Lorsqu'on opère avec du sable, ces stratifications sont d'une netteté et d'une régularité extraordinaires; elles ressortent beaucoup mieux que celles qu'on observe dans les figures de lycopode. Pour ce qui regarde la formation de ces stratifications, je m'abstiendrai ici de toute explication; j'ai essayé de plusieurs explications, mais des expériences que je ne puis encore publier m'ont forcé de les abandonner, et je préfère n'en donner aucune que d'en donner une mauvaise que je serais forcé de désavouer plus tard.

Je ferai observer, en terminant, que la ressemblance de ces stratifications du sable avec les stratifications de la lu-

---

(1) L'expérience ne réussit pas également bien avec toute espèce de sable: pour obtenir de très-belles stratifications, le sable ne doit être ni trop gros-sier ni trop fin; il vaut mieux que les grains de sable soient de grandeurs différentes et mêlés d'un peu de poussière.

mière électrique a frappé tous ceux qui ont vu mes expériences; cette ressemblance est, bien entendu, purement extérieure, sans qu'il soit possible d'y voir la moindre analogie de causes. J'ai cherché à employer des vapeurs épaisses ou de couleurs foncées, pour rendre visibles les mouvements de l'air. En général les résultats de ces essais n'ont pas été satisfaisants. Cependant, en remplissant le tube extérieur de vapeurs de sel ammoniac en nuages aussi épais que possible, j'ai constaté avec surprise qu'au premier son rendu par le tube vibrant les nuages de sel ammoniac disparaissent subitement; le sel ammoniac se dépose subitement sur les nœuds, à la partie inférieure du tube. Lorsque le son rendu est fort, la disparition des nuages est pour ainsi dire instantanée.

Après avoir étudié autant que possible les différentes formes que présentent ces figures et examiné leurs particularités, je me suis efforcé de les appliquer à la détermination de la vitesse du son. Je n'ai pas fait des expériences en quantité suffisante pour en tirer des conclusions générales; je me bornerai donc à en indiquer quelques-unes qui montreront sur quel degré d'exactitude on peut compter dans ces mesures d'ondes de lycopode, même lorsqu'on les exécute sans grandes précautions.

En général, il est à remarquer que les figures de lycopode ou de sable, produites dans un tube cylindrique, ont toujours la même longueur, quelle que soit leur apparence extérieure, pourvu que la source du son, par exemple la baguette de verre, reste la même. Que la figure produite soit la figure à trous ou la figure avec la série de petits tas, la longueur de la demi-onde se montre toujours identique. Naturellement on donnera toujours la préférence à la figure la plus nette, parce qu'elle se prête le mieux à des mesures exactes; on peut évidemment obtenir ainsi une mesure plus exacte avec telle figure qu'avec telle autre, mais jamais on ne trouvera deux valeurs complétement différentes.

On varie la disposition de l'appareil selon le but qu'on se propose d'atteindre. Je vais donner, comme exemple de l'application de la méthode et en même temps pour prouver l'exactitude qu'elle comporte, quelques déterminations de la vitesse du son dans des corps solides.

La verge qui doit servir à la détermination de la vitesse du son est fixée par le milieu ou bien par deux points placés respectivement au quart de la longueur totale de la verge à partir des extrémités; on se sert pour cela des pinces décrites plus haut. Le tube de verre a une longueur à peu près double de celle de la verge; l'une de ses extrémités est fermée, et l'autre recouvre la verge sur une longueur de quelques centimètres; des pinces maintiennent le tube dans cette position. On met de la poudre de lycopode dans le tube, et l'on frotte la verge à l'aide d'un morceau de drap humide lorsqu'elle est en verre, avec un morceau de cuir saupoudré de colophane lorsqu'elle est en bois ou en métal. Il suffit de frotter la verge pour produire les figures destinées à être mesurées. Comme la verge n'est en communication directe avec le tube par l'intermédiaire d'aucun bouchon, le son qu'elle rend reste pur et n'éprouve aucune des perturbations produites ordinairement par les bouchons dans les appareils décrits plus haut. La manière de serrer la verge a une influence sur la plus ou moins grande facilité avec laquelle le son se produit, mais non sur sa hauteur. Il suffit de fixer la verge à peu près à l'endroit d'un nœud pour obtenir toujours identiquement le même son. Je me suis assuré, par des expériences spéciales, qu'un petit déplacement du point de serrage ne change pas la hauteur du son.

Lorsque les figures de lycopode sont produites dans le tube, il suffit de déterminer la longueur d'une onde et celle de la verge sonore; le rapport de ces deux nombres exprime la vitesse du son dans la verge, la vitesse du son dans l'air à la température de l'expérience étant prise pour unité. On détermine, avant chaque essai, la longueur exacte de la

verge; pour obtenir la longueur d'une onde, on détermine la longueur d'un certain nombre d'ondes bien formées. En mesurant la longueur totale de vingt de ces ondes, l'erreur de mesure est vingt fois plus petite que celle qu'on commettrait en mesurant une onde unique. De plus, pour rendre l'erreur de mesure aussi petite que possible, on répétait les mesures un grand nombre de fois, comme on le verra dans l'exemple suivant. La mesure était effectuée au moyen d'un compas d'épaisseur; on mesurait l'écartement des pointes à l'aide d'une règle divisée. Dans les expériences suivantes on n'a pas tenu compte de la température; naturellement on ne pourrait la négliger dans des recherches précises.

I. — *Détermination de la vitesse du son dans le laiton.*

Longueur de la verge de laiton $941^{mm},5$; diamètre 5 millimètres. On reproduisait à trois reprises les ondes de lycopode, et on faisait chaque fois neuf mesures sur différentes positions du tube. La verge de laiton était pincée en deux endroits; sa longueur représentait donc celle d'une onde entière.

Première expéricnce.

Nombre d'ondes mesurées ensemble.	Longueur totale de ces ondes.	Longueur calculée d'une demi-onde d'air (1).	
	mm	mm	
10	432,5	43,25	
	432,5	43,25	
	435,0	43,50	
9	389,5	43,28	
	390,7	43,41	Moyenne = $43^{mm},30$
	390,0	43,33	
8	347,5	43,44	
	345,0	43,13	
	345,0	43,13	

(1) Une onde de lycopode correspond toujours à une demi-onde d'air.

Deuxième expérience.

Nombre d'ondes mesurées ensemble.	Longueur totale de ces ondes.	Longueur calculée d'une demi-onde d'air.	
	mm	mm	
10..........	433,2	43,32	
	433,5	43,35	
	435,0	43,50	
9..........	389,0	43,22	
	388,5	43,17	Moyenne = 43mm,29
	390,0	43,33	
8..........	346,5	43,31	
	345,9	43,24	
	345,0	43,13	

Troisième expérience.

Nombre d'ondes mesurées ensemble.	Longueur totale de ces ondes.	Longueur calculée d'une demi-onde d'air.	
	mm	mm	
15..........	651,0	43,40	
	652,0	43,47	
	650,4	43,36	
	649,3	43,29	
15 autres....	649,6	43,31	Moyenne = 43mm,35
	649,3	43,29	
	653,0	43,53	
16 autres....	649,0	43,27	
	649,1	43,27	

Ainsi la vitesse du son dans la verge de laiton, d'après les expériences précédentes, est :

1re expérience .... $v = \frac{941,5}{2.43,20} = 10,87.$

2e expérience..... $v = \frac{941,5}{2.43,29} = 10,87.$

3e expérience ..... $v = \frac{941,5}{2.43,35} = 10,86.$

. On voit que les nombres obtenus dans les trois expériences concordent très-bien.

On a répété ces expériences sur une seconde verge de laiton, à peu près de mêmes dimensions que la première. Dans un premier essai on a trouvé

$$v = 10,94;$$

dans un second essai, pendant lequel l'extrémité extérieure du tube était restée ouverte, on a trouvé

$$v = 10,90.$$

On n'a pas examiné si les deux verges avaient exactement la même composition.

II. — *Acier.*

On a expérimenté sur trois verges d'acier rondes; la première avait $1002^{mm},7$ de long sur 10 millimètres d'épaisseur; la seconde, $1001^{mm},7$ sur 5 millimètres d'épaisseur; la troisième, 501 millimètres de long sur 5 millimètres d'épaisseur. On a trouvé :

Pour la première	$v = 15,345.$
Pour la seconde	$v = 15,334.$
Pour la troisième	$v = 15,343.$

Il résulte de ces expériences que la vitesse du son reste invariable dans des verges de grandeurs et d'épaisseurs variables. Les trois verges étaient faites du même acier.

III. — *Verre.*

La vitesse du son dans le verre varie avec la nature du verre; il faut donc, pour juger la méthode, employer toujours une seule et même baguette de verre.

Une baguette de verre mince, de 647 millimètres de lon-

gueur, a donné dans trois expériences consécutives :

$$v = 15,24.$$
$$v = 15,25.$$
$$v = 15,24.$$

IV. — *Cuivre.*

Pour un morceau de fil de cuivre d'un peu plus d'un pied, on a trouvé

$$v = 11,960.$$

D'après les expériences de Wertheim, on a :

Pour l'acier fondu	$v = 14,961$.
Pour le fil d'acier	$v = 15,108$.
Et pour le cuivre	$v = 11,167$.

Ces nombres concordent assez bien avec les miens, surtout si l'on considère que les matières sur lesquelles on a opéré ne sont pas identiquement les mêmes.

Les expériences précédentes prouvent dans tous les cas que la méthode ne laisse rien à désirer, puisque les expériences faites successivement sur la même verge donnent des résultats si concordants. En augmentant les précautions et surtout en faisant les corrections pour les différentes températures, la concordance serait encore plus parfaite.

La détermination de la vitesse du son dans les gaz présente un plus grand intérêt que celle de la vitesse du son dans les corps solides. Je n'ai pas encore fait un nombre considérable d'expériences sur ce sujet, mais ce qui précède suffit pour prouver que cette méthode peut être employée très-avantageusement pour les gaz et les vapeurs. Par les expériences que j'ai faites jusqu'à ce jour, j'ai pu constater que la méthode convient très-bien aux gaz et aux vapeurs,

et qu'il est permis d'en attendre de bons résultats. S'il ne s'agit que d'une détermination approximative, il suffit de mettre le gaz ou la vapeur dans un tube fermé aux deux extrémités, ainsi que je l'ai indiqué plus haut. Nous avons déjà vu que les résultats ainsi obtenus pour l'acide carbonique et l'hydrogène se rapprochent beaucoup de ceux de Dulong.

On obtient naturellement des résultats plus exacts à l'aide de l'appareil tout monté, en introduisant successivement les différents gaz dans le tube adapté autour du corps vibrant. Comme exemples, je vais citer quelques déterminations préliminaires de la longueur des ondes de lycopode pour les différentes températures de l'air.

Une baguette de verre vibrant dans un tube de verre a produit des ondes de lycopode de $35^{mm},743$ à 14 degrés centigrades. En échauffant ensuite le tube dans lequel se produisaient les ondes à 20 degrés centigrades, la longueur d'onde devint

$$36^{mm},570.$$

Une nouvelle détermination à 14 degrés centigrades donna

$$35^{mm},797\,;$$

enfin, une nouvelle détermination à 30 degrés donna

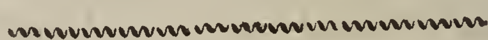
$$37^{mm},357.$$

Quand on chauffe la baguette de verre, il ne se produit pas de changement dans la longueur des ondes de lycopode; il résulterait de là que la vitesse du son ne varie que très-peu avec la température, dans les corps solides, au moins dans le cas du verre.

De tout ce qui précède, il ressort suffisamment que la méthode que j'ai indiquée, pour rendre visibles les ondes de l'air, s'applique d'une manière spéciale à la détermina-

tion de la vitesse du son dans les différents corps. J'espère dans quelque temps d'ici publier un certain nombre de ces déterminations. Je me suis surtout proposé, en écrivant ce Mémoire, de décrire les figures acoustiques et de donner un aperçu de la méthode et de l'exactitude qu'elle comporte.

Cette manière de rendre visibles les ondes de l'air se prêtera-t-elle à l'examen de nouvelles questions acoustiques, en dehors de ces déterminations de la vitesse du son? Quoiqu'il soit facile dès maintenant de prévoir de nouvelles applications de cette méthode, je ne m'étendrai pas sur ce sujet. Avant de songer à appliquer ces ondes de lycopode à des questions qui ne dépendent pas simplement de leur longueur, il faut expliquer toutes les particularités de formes qu'elles présentent, et cette explication me paraît bien difficile pour le moment.



DE L'INFLUENCE DE L'ABSORPTION DE LA CHALEUR SUR LA FORMATION DE LA ROSÉE (1);

Par M. G. MAGNUS.

Traduit de l'allemand par M. E. Feltz.

Le pouvoir émissif d'un corps est égal à son pouvoir absorbant; en déterminant le pouvoir émissif d'un corps on détermine donc aussi son pouvoir absorbant, et réciproquement. Pour les corps solides on peut facilement déterminer l'un et l'autre. Lorsqu'il s'agit de corps liquides, la détermination du pouvoir rayonnant présente certaines difficultés; comme on ne peut étudier le rayonnement que sur

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVII.

une surface entièrement libre, c'est-à-dire non recouverte par un corps solide, on ne peut observer que le rayonnement de la face supérieure du liquide, et les courants d'air ascendants nuisent à l'observation. Une mince couche de liquide, fixée sur une paroi verticale solide, telle qu'on l'a employée dans les expériences faites avec le cube de Leslie, ne peut pas servir à la détermination du pouvoir émissif. En effet, une pareille couche n'a pas partout la même épaisseur; elle couvre rarement toutes les parties de la paroi solide, enfin elle est tellement mince, qu'elle laisse passer les rayons de la paroi, de sorte qu'au lieu d'observer le rayonnement du liquide seul, on observe en même temps celui de la paroi. Les difficultés sont bien plus grandes encore lorsqu'il s'agit des gaz, parce qu'on est obligé de les étudier en dehors de toute paroi solide. J'ai cependant exécuté un certain nombre de déterminations du pouvoir rayonnant de l'air sec et humide, et de quelques autres gaz ou vapeurs. Jusqu'ici on n'a déterminé le pouvoir absorbant et le pouvoir rayonnant de ces corps que par leur propriété de laisser passer la chaleur. Pour cela on les observait dans des tubes fermés aux deux bouts par des lames de sel gemme. Malheureusement, lorsqu'il s'agit de la vapeur d'eau, il se présente une difficulté : la vapeur d'eau se condense sur les parois de la plaque de sel gemme, et, comme la plus mince couche d'eau ne laisse passer que des quantités de chaleur excessivement petites, le résultat de l'expérience est considérablement influencé par cette couche de vapeur condensée. Pour éviter cet inconvénient, j'avais renoncé complétement à l'emploi des plaques de sel gemme; je plaçais la pile thermo-électrique dans l'intérieur d'un tuyau vertical fermé à sa partie supérieure par une plaque de verre très-mince, échauffée du dehors et formant ainsi source de chaleur. Les résultats ainsi obtenus par moi pour la vapeur d'eau diffèrent complétement de ceux que M. Tyndall a obtenus en employant des

plaques de sel gemme. Quoique l'influence fâcheuse des plaques de sel gemme soit facile à constater, ce physicien insiste toujours sur ce fait, que la vapeur d'eau absorbe plusieurs milliers de fois mieux la chaleur que ne l'absorbe l'air sec ; enfin, M. Tyndall lui-même et un grand nombre d'autres savants se sont appuyés sur ce pouvoir absorbant extraordinaire de la vapeur d'eau pour la chaleur, pour expliquer un grand nombre de phénomènes importants de la météorologie et de la physique du globe. J'ai donc cru devoir chercher une nouvelle méthode pour comparer les pouvoirs absorbants de la vapeur d'eau et de l'air. La détermination du pouvoir rayonnant se prête le plus facilement à cette comparaison, parce qu'elle peut se faire sans exiger l'emploi de parois solides.

M. Frankland, à Londres, a déjà fait une comparaison de ce genre, et en a donné la description dans un Mémoire *sur les causes physiques de l'époque de glace* (1). Il dit, dans ce Mémoire, qu'il a imaginé un procédé très-simple pour montrer expérimentalement le pouvoir rayonnant de la vapeur d'eau à un grand nombre de personnes à la fois. « Un petit poêle à charbon de bois, dit-il, de 14 pouces de haut sur 6 pouces de diamètre, est placé à une distance de deux pieds d'une pile thermo-électrique protégée contre le rayonnement du petit poêle et des charbons, par un double écran métallique. Après avoir neutralisé convenablement, à l'aide d'une source de chaleur constante, l'effet produit sur le côté opposé de la pile par le courant d'air ascendant chauffé par les charbons, on laisse échapper un jet de vapeur d'un tuyau qui traverse verticalement le poêle. Immédiatement le galvanomètre se dévie plus fortement qu'il ne le faisait avant la compensation, lorsqu'il était soumis au rayonnement de l'air et de l'acide carbonique. Lorsqu'on interrompt le jet de vapeur, l'aiguille

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXII, p. 418.

revient immédiatement au zéro. Quand au lieu de vapeur on fait passer de l'air à travers le tuyau, il ne se produit aucune déviation, ou bien une légère déviation en sens contraire. La chaleur du poêle empêche la condensation de la vapeur. »

Dire que la chaleur du poêle a empêché la condensation, c'est supposer que la vapeur ascendante s'est maintenue au milieu de l'air échauffé. Si elle s'était mêlée à l'air, elle aurait été en contact avec de l'air froid, se serait condensée et transformée en brouillard. Y a-t-il réellement eu condensation? y avait-il des brouillards rayonnant leur chaleur vers la pile? C'est là une question essentielle, car personne n'a jamais élevé de doute sur l'absorption de la chaleur par le brouillard, ni sur son pouvoir rayonnant. Il m'a donc paru nécessaire de répéter cet essai sous une autre forme, et de comparer le rayonnement de l'air sec avec celui de l'air humide et de quelques autres gaz ou vapeurs. Dans ce but les gaz ou les vapeurs dont il s'agissait de déterminer le pouvoir rayonnant passaient à travers un tube en laiton *ab* (*fig.* 16, *Pl. I*) de 15 millimètres de diamètre intérieur et fixé horizontalement. Des becs de gaz FF le chauffaient au rouge. L'une de ses extrémités était recourbée vers le haut, afin de faire monter verticalement la colonne d'air chaud. A une distance de 400 millimètres de ce courant d'air chaud était disposée la pile thermo-électrique T, armée de deux réflecteurs coniques. Pour la protéger contre les rayonnements latéraux on l'entoure d'une armoire en carton *cdfg*, de 1 mètre de long sur $0^m,6$ de haut et de large. Afin d'éviter les courants d'air, on l'entourait d'une seconde armoire CDFG formée par quelques traverses én bois recouvertes de draps. Une lame de zinc formait la paroi antérieure CF de cette armoire, celle qui était tournée du côté du courant d'air chaud. En avant de cette armoire se trouve un double écran métallique KK, destiné à arrêter les rayons provenant

du tube de laiton. Dans la paroi en zinc se trouve une ouverture (p) de 50 millimètres de hauteur et de 25 mètres de largeur, dont le centre se trouve sur le prolongement de l'axe de la pile thérmo-électrique. La partie recourbée du tube (a), par laquelle s'échappe le courant d'air chaud, se trouve à une distance de 45 millimètres de la paroi de l'armoire, mais elle est placée suffisamment au-dessous de l'ouverture (p) pour qu'elle ne puisse envoyer de rayons sur la pile. La partie horizontale du tube (ab) faisait un angle de 40 degrés avec la paroi CF; de cette manière les flammes servant à chauffer le tube et les produits de combustion qui en proviennent, surtout l'acide carbonique, ne peuvent rayonner vers la pile. Cette disposition a de plus l'avantage d'éloigner autant que possible de la paroi la partie chauffée du tube. Malgré cet éloignement du tube, malgré les écrans qui la protégent, la paroi antérieure de l'armoire s'échauffe et rayonne vers la pile. Pour empêcher le courant ainsi produit, on plaçait vis-à-vis du cône opposé un vase H, dans lequel de l'eau était maintenue en ébullition par l'arrivée continuelle d'un jet de vapeur d'eau. Un écran *ss*, qu'on peut déplacer au moyen d'une vis, permettait de masquer une partie du cône, de manière à produire toujours un courant opposé égal au courant principal de la pile, ainsi que cela se faisait dans les expériences de M. Tyndall et dans l'expérience de M. Frankland décrite plus haut.

Il faut toujours avoir recours à la méthode de compensation lorsqu'il est impossible d'éviter l'échauffement graduel de la pile; dans les autres circonstances, on emploie de préférence la méthode de Melloni. En effet, l'action de la pile dépend de la différence de température qui existe entre elle et la source de chaleur dont elle reçoit les rayonnements. Si la température de la source reste constante, la pile reçoit d'autant moins de chaleur qu'elle est elle-même plus chaude; si donc elle change de tempé-

rature, ses indications ne sont plus comparables. L'emploi de la méthode de compensation suppose que les changements de température subis par la pile pendant le cours de l'expérience sont petits par rapport aux effets qui doivent être mesurés.

L'air dont on peut étudier le rayonnement est introduit dans le tube de laiton à l'aide d'un soufflet qui est en communication avec le tube *m*. Lorsqu'on veut opérer sur de l'air sec, on le fait passer au sortir du tube *m*, dans un vase assez grand L, rempli de morceaux de chlorure de calcium fondu; l'air doit-il être saturé de vapeur d'eau, on le fait passer dans un ballon R contenant de l'eau que l'on peut chauffer à différentes températures. Des robinets convenablement placés permettent de faire passer l'air à volonté sur le chlorure de calcium ou sur l'eau.

Afin de s'assurer si la température de l'air reste la même, ou au moins à peu près la même dans les deux expériences comparatives, on place dans le milieu du jet un thermomètre dont le réservoir se trouve au milieu de l'ouverture qui laisse passer la chaleur dans l'armoire et sur la pile; ce thermomètre donne en même temps la température du jet d'air. L'ouverture se trouve à 60 millimètres au-dessus de l'orifice du tube de laiton. Le thermomètre ainsi placé indiquait toujours de 220 à 230 degrés centigrades. On le porte ensuite à une hauteur de 180 millimètres au-dessus de l'orifice de sortie, et dans cette nouvelle position il marque encore de 120 à 130 degrés centigrades. Il restait dans cette dernière position pendant les expériences. De cette manière il ne pouvait pas rayonner vers la pile et ne gênait pas le courant d'air ascendant. La température reste la même pour chacune de ces deux positions, qu'on fasse passer à travers le tube de l'air sec ou de l'air humide; bien entendu il faut pour cela que la pression, avec laquelle cet air s'échappe, reste la même. Lorsqu'on étudiait les autres gaz dont on parlera plus loin, on réglait toujours leur entrée

par leur tube *n* et leur pression dans le tube de cuivre de manière à obtenir sur le thermomètre une température de 120 à 130 degrés centigrades, en le plaçant à la hauteur de 180 millimètres.

Lorsqu'on fait passer de l'air atmosphérique à travers le tube de laiton, il ne produit qu'un effet excessivement faible sur la pile. La déviation du galvanomètre, qui était très-sensible, montait environ à 3 millimètres ou 3 divisions (1). Lorsque l'air traversait le ballon contenant de l'eau, la déviation restait presque la même, elle ne croissait que de 3 à 5 divisions.

Lorsqu'on remplaçait l'air atmosphérique par de l'acide carbonique sec, la déviation du galvanomètre montait de 100 à 120 divisions.

Le gaz d'éclairage donne à peu près la même déviation.

Lorsque l'eau au-dessus de laquelle l'air vient se saturer de vapeur est chauffée à 60 ou 80 degrés centigrades, la déviation du galvanomètre est très-irrégulière, croît peu à peu et atteint quelquefois 20 millimètres ; les déviations produites par le gaz d'éclairage et l'acide carbonique se produisent au contraire instantanément et atteignent rapidement leur maximum. On pourrait peut-être croire que les vapeurs d'eau se sont condensées dans la portion de tube qui sépare le ballon et la partie directement échauffée, d'où il résulterait que le jet d'air chaud ne contiendrait presque plus de vapeur d'eau. Mais cette condensation est complétement impossible, parce que la portion de tube en question est très-courte, et se trouve toujours à une température très-élevée. D'ailleurs il était facile de constater la présence d'une grande quantité d'eau dans l'air chaud ; une plaque de verre introduite dans le jet se couvrait immédiatement d'une quantité d'eau considérable.

Lorsque l'eau du ballon bout assez fortement pour qu'il

---

(1) Ce galvanomètre a été décrit dans ces *Annales*, 4[e] série, t. VI, p. 144.

se produise des brouillards dans le jet d'air, le galvanomètre indique immédiatement une déviation de plus de 100 divisions. La même déviation se produit lorsqu'on ne fait pas passer d'air à travers le tuyau, mais qu'on fait bouillir l'eau assez fortement pour faire sortir un jet de vapeur par l'orifice du tube chaud ; ce jet est toujours accompagné de brouillards. Lorsqu'on n'aperçoit pas de brouillard, la déviation du galvanomètre ne dépasse jamais 20 divisions, quelle que soit d'ailleurs la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air. La manière même dont cette déviation se produit, son irrégularité et la lenteur avec laquelle l'aiguille se dévie, tendent à prouver qu'elle est aussi due à la formation de légers brouillards se produisant sur les limites du jet d'air, et en quantités tellement petites, qu'elles sont invisibles à l'œil. Dès que la déviation devient plus grande, les brouillards apparaissent. On les constate avec une telle sûreté, qu'au moment même où l'un des observateurs constate l'apparition des brouillards, le second annonce la déviation de l'aiguille du galvanomètre.

J'avais espéré pouvoir me servir de l'ingénieux appareil désigné sous le nom de *Schlierenapparat* par M. Tœpler, qui l'a décrit dans les *Annales de Poggendorff;* mais j'ai bien vite reconnu que cette disposition ingénieuse ne présente aucun avantage dans mon expérience, parce que la formation des brouillards est tellement nette, qu'il est impossible de se tromper sur leur apparition,

Plusieurs de mes amis, MM. Dove, du Bois-Reymond, Hofmann, Poggendorff, Quincke, Riess, qui ont assisté à mes expériences à des époques différentes, se sont assurés, comme moi, que l'air saturé de vapeur d'eau à la température ordinaire ne produit jamais une déviation de plus de 3 millimètres; que la déviation ne dépasse jamais 20 divisions lorsque l'air a été saturé de vapeurs à une température plus élevée ; enfin, que dans le cas de l'apparition des brouillards, et dans ce cas seulement, la déviation est

égale à celle que produit l'acide carbonique, c'est-à-dire qu'elle dépasse 100 millimètres. M. Kundt, qui m'a assisté dans mes expériences, s'est aussi assuré de l'exactitude des faits que je viens d'énoncer.

Je crois qu'on peut conclure de ces expériences que le pouvoir rayonnant de la vapeur d'eau *transparente*, c'est-à-dire de la *véritable* vapeur d'eau, est incomparablement plus petite que celui de l'acide carbonique et du gaz d'éclairage, et qu'il est à peine supérieur à celui de l'air sec. Il en résulte aussi que le *pouvoir absorbant* de l'air qui contient des *vapeurs transparentes,* ou qui en est saturé, diffère très-peu de celui de l'air sec, et que l'air ne rayonne et n'absorbe bien la chaleur que quand il contient de la vapeur nébuleuse, c'est-à-dire condensée.

Les vapeurs de presque tous les autres liquides s'oxydent lorsqu'elles traversent le tube chaud, au milieu d'un courant d'air, ou bien lorsqu'elles se mélangent à l'air à cette haute température. Les vapeurs d'éther éthylique s'oxydent surtout avec la plus grande facilité. Quand on fait passer l'air sur de l'éther à la température de 15 degrés, on sent immédiatement une odeur d'aldéhyde et d'éther acétique ; le thermomètre monte en même temps d'une manière très-appréciable, ce qui indiquerait que la combustion des vapeurs d'éther se produit d'une manière continue dans l'intérieur du jet. La déviation du galvanomètre sous l'influence de cette haute température est tellement grande, qu'il est impossible de l'observer.

Lorsque l'air passe à travers de l'alcool absolu à la température de 15 degrés centigrades, la déviation du galvanomètre monte à peine à 30 millimètres. Lorsque l'alcool est chauffé jusqu'à son point d'ébullition, la déviation monte à 80 ou 100 millimètres. Il y avait bien encore une oxydation dans ce cas-ci, mais comparativement à celle de l'éther elle était excessivement petite. Le thermomètre reste invariable, que l'air ait ou non passé sur l'alcool.

La température reste de même invariable pendant les expériences avec les liquides suivants.

Lorsque l'air traverse de l'alcool amylique à 15 degrés centigrades, le galvanomètre fait une déviation à peine perceptible. Comme cet alcool ne bout qu'entre 130 et 132 degrés centigrades, l'air ne peut évidemment se charger que de fort peu de vapeur à 15 degrés. Lorsqu'on chauffe cet alcool jusque dans le voisinage de son point d'ébullition, la déviation est de 60 à 80 millimètres.

L'alcool méthylique qui bout déjà à 65 degrés centigrades produit, lorsque la température du ballon est de 15 degrés centigrades, une déviation de 60 millimètres ; lorsqu'on chauffe cet alcool jusqu'a son point d'ébullition, l'oxydation est si énergique, que les observations deviennent impossibles.

Lorsque l'air traverse l'éther acétique froid, la déviation varie de 30 à 50 millimètres. Si l'éther acétique est chauffé jusqu'à l'ébullition, la déviation varie de 200 à 220 divisions.

L'éther borique à 15 degrés produit dans les mêmes conditions une déviation de 30 millimètres ; chauffé jusqu'à son point d'ébullition, il produit une déviation de 100 à 110 millimètres.

Il était inutile d'examiner un plus grand nombre de vapeurs, leur oxydation facile rendant impossible tout résultat exact. L'acide carbonique, à cause de sa fixité, peut mieux que toutes les vapeurs servir de point de comparaison pour apprécier le pouvoir rayonnant de la vapeur d'eau. De la comparaison faite plus haut il résulte très-nettement que la vapeur d'eau transparente possède un pouvoir rayonnant à peine supérieur à celui de l'air atmosphérique, et par suite que les pouvoirs absorbants de l'air et de la vapeur d'eau sont à peine différents.

Je crois que ces expériences étaient même inutiles. Un phénomène bien connu et qui repose sur le rayonnement

de la chaleur prouve le faible pouvoir absorbant de la vapeur d'eau d'une manière plus frappante que tous les essais de laboratoire. Si la vapeur d'eau absorbait réellement la chaleur aussi bien que le prétend M. Tyndall, il ne pourrait jamais tomber de la rosée, car la vapeur d'eau indispensable à la formation de la rosée formerait sur la surface de la terre une couverture qui empêcherait tout rayonnement. Mais c'est surtout dans les endroits où l'atmosphère est la plus riche en vapeur d'eau, sous les tropiques, que la rosée se produit de la manière la plus abondante, et l'on sait que ces contrées seraient privées de toute fertilité si la rosée ne fournissait aux plantes l'humidité qui leur est nécessaire. Si à cela on veut objecter que la vapeur d'eau absorbe la chaleur mais n'en renvoie qu'une portion vers le sol, la plus grande partie étant rayonnée vers les couches supérieures de l'atmosphère, je ferai remarquer que ce rayonnement partiel se répéterait de couche en couche, et, par suite, que la température devrait diminuer avec la hauteur. Mais on sait qu'il n'en est point ainsi ; lorsque la rosée tombe, la température ne décroît que dans le voisinage de la surface rayonnante du sol. A quelques pieds au-dessus de cette surface, la température de l'air n'est pas inférieure à celles des couches qui se trouvent au-dessus d'une surface non couverte de rosée. D'ailleurs, comme toutes les couches d'air renverraient vers la terre une partie de leur chaleur, en même temps qu'elles en rayonneraient une partie vers les espaces célestes, le sol ne pourrait se refroidir. Si la vapeur d'eau possédait un pouvoir absorbant aussi considérable que le prétend M. Tyndall, il ne pourrait jamais arriver jusqu'aux nuages qu'une faible portion de la chaleur rayonnée par le sol, car les puissantes couches de vapeurs qui le séparent des nuages l'absorberaient en totalité. On ne pourrait alors expliquer comment les nuages peuvent empêcher la rosée. Depuis les recherches mémorables de Well, on admet généralement

que les rayons de chaleur arrivent presque sans être affaiblis jusqu'aux nuages qui les réfléchissent ensuite vers la terre. Si l'air humide ne laissait pas presque complétement passer la chaleur, les nuages ne pourraient pas, à la grande distance à laquelle ils se trouvent du sol, empêcher la formation de la rosée comme le fait une planche ou un autre corps solide placé à une petite distance au-dessus du sol.

Les conséquences que M. Frankland et M. Tyndall ont tirées du pouvoir absorbant considérable attribué à la vapeur d'eau et sur lesquelles ils se sont fondés, l'un pour l'explication de certains phénomènes de l'époque de glace, l'autre pour l'explication de certains phénomènes climatériques, n'en subsistent pas moins ; il suffit de remplacer le mot de *vapeur d'eau* par celui de *vapeur nébuleuse*. C'est la vapeur sous forme de brouillard qui contribue à la conservation de la belle verdure des Iles Britanniques ; elle tempère les rayons brûlants du soleil et empêche la production des grands froids qui ne sont possibles que par un ciel clair, sous l'influence d'un rayonnement considérable.

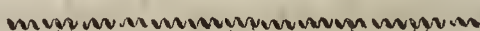
Tout récemment M. Secchi, à Rome (1), et M. Cooke, à Cambridge (2), en Amérique, ont fait dépendre l'apparition de certaines raies dans le spectre solaire, lorsque l'atmosphère est très-humide, de l'absorption de la chaleur par la vapeur d'eau. En comparant l'absorption de lumière qui se produit à l'endroit des quelques raies obscures qui apparaissent lorsque l'atmosphère est humide, à l'intensité du spectre total, on voit qu'elle n'est nullement en rapport avec la grande absorption de chaleur qui doit avoir lieu d'après M. Tyndall. On pourrait, au contraire, dire avec plus de raison que la faible diminution de l'intensité de

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 379.

(2) *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, t. VII ; janvier 1866.

la lumière lorsque l'air est humide mais complétement transparent, fournit une nouvelle preuve du faible pouvoir absorbant de la vapeur d'eau pour la chaleur.

On a beau s'efforcer d'attribuer un pouvoir absorbant considérable à la vapeur d'eau transparente, les expériences précédentes, et plus encore le phénomène de la rosée, prouvent que ce n'est pas la vapeur transparente, mais la vapeur nébuleuse, qui possède un pouvoir absorbant considérable.



CINQUIÈME MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR (*);

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

(PARTIE EXPÉRIMENTALE EN COMMUN AVEC M. PAUL DUPRÉ.)

TRAVAIL ET FORCES MOLÉCULAIRES.

TROISIÈME PARTIE (**).

RÉFLEXIONS GÉNÉRALES. LOIS DES ATTRACTIONS MOLÉCULAIRES. PHÉNOMÈNES.

202. Les propriétés intimes des corps, et en particulier les attractions à de faibles distances, sont fort peu connues; les méthodes de calcul considérées comme légitimes par des

(*) Nous offrons nos remercîments à MM. les Membres de l'Association Scientifique de France, et en particulier à M. Le Verrier, fondateur et président de cette Association, qui a pourvu en partie aux frais des expériences qu'on va lire.

(**) *Voir* le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 185; le deuxième Mémoire, t. III, p. 76; le troisième Mémoire, t. IV, p. 426; le quatrième Mémoire, t. V, p. 438; la première Partie du cinquième Mémoire, t. VI, p. 274; la seconde Partie du cinquième Mémoire, t. VII, p. 236 et 406.

hommes très-éminents et employées par eux sont condamnées par d'autres comme s'appuyant sur des hypothèses non complétement justifiées. Dans ces circonstances, ce qui me paraît devoir contribuer le plus efficacement au progrès, c'est une alliance continuelle de la théorie qui indique les faits et les lois avec l'expérience qui en montre l'exactitude ou la fausseté. On arrive à juger dans chaque cas la valeur de l'hypothèse employée, à la rejeter ou bien à l'admettre d'abord comme probable, et plus tard, quand les vérifications sont assez nombreuses et variées, comme un principe d'où l'on peut partir sans crainte. Cette marche a été suivie dans les Mémoires antérieurs pour le principe de l'égalité de rendement. Dans la première Partie du présent Mémoire, j'ai commencé à m'en servir aussi pour juger l'emploi des intégrations continues appliquées aux corps qui sont composés de molécules distinctes. Elles m'ont conduit (n° 169) à admettre comme conséquence que la loi de l'attraction à petites distances n'est pas la même pour des substances différentes, ou au moins que les constantes renfermées dans son expression dépendent de la nature chimique des corps.

La mesure des forces de réunion F conduit encore à ce résultat. De même que pour les attractions au contact A, on obtient leurs valeurs en multipliant les carrés Δ^2 des densités par une intégrale définie qui serait indépendante de la nature chimique de la substance, si la loi de l'attraction devait être considérée comme universelle, ainsi qu'on le fait en astronomie et en physique pour les grandes distances. Les quotients $\frac{A}{\Delta^2}$ et $\frac{F}{\Delta^2}$ seraient invariables, et cette conséquence, déjà reconnue fausse (n° 169) pour les quotients de la première espèce, est beaucoup plus facile à étudier expérimentalement pour les forces de réunion. Voici un tableau de résultats obtenus par nos divers procédés :

NOMS.	FORMULES.	ÉQUIVALENTS.	Δ_0	F_0	f	f CALCULÉ.	$\sqrt{f\Delta}$
Lithium	Li	7,0	0,59	"	"	3,81	1,50
Soufre à 128° (*)	S	16,0	1,80	4,5	1,4	1,67	1,734
Sodium (*)	Na	23,0	"	"	"	1,16	"
Phosphore à 46° (*)	Ph	10,0?	1,750	8,407	2,745	2,67	"
Potassium (*)	K	39,0	"	"	"	0,684	"
Sélénium (*)	Se	40,0	"	"	"	0,667	"
Brome	Br	80,0	3,187	3,758	0,37	0,334	1,032
Mercure	Hg	100,0	13,596	49,17	0,266	0,2669	1,905
Benzine	$\frac{C^2H}{3}$	4,33	0,897	3,154	3,920	3,920	1,875
Essence de térébenthine	$\frac{C^5H^4}{9}$	3,78	0,876	2,910	3,792	3,792	1,823
Eau	$\frac{HO}{2}$	4,5	1,0	7,5	7,5	7,5	2,739
Alcool vinique	$\frac{C^2H^3O}{6}$	3,83	0,8151	2,471	3,719	3,719	1,741
Éther vinique	$\frac{C^4H^5O}{10}$	3,7	0,7263	1,883	3,570	3,633	1,624
Alcool amylique	$\frac{C^5H^6O}{12}$	3,667	0,827	2,583	3,776	3,610	1,728
Éther acétique	$\frac{C^2H^2O}{5}$	4,4	0,896	2,586	3,221	3,352	1,733
Bichlorure de carbone	$\frac{C\,Cl^2}{3}$	25,7	1,619	2,980	1,1367	1,040	1,298
Chloroforme	$\frac{C^2H\,Cl^3}{6}$	19,92	1,5215	2,960	1,2786	1,263	1,386
Liqueur des Hollandais	$\frac{C^2H^5Cl}{5}$	9,9	1,268	3,480	2,164	2,190	1,666
Sulfure de carbone	$\frac{C\,S^2}{3}$	12,7	1,2931	3,570	2,135	2,107	1,651
Protochlorure de soufre	$\frac{S^2Cl}{3}$	22,5	1,628	4,747	1,791	"	"
Chlorure de phosphore	$\frac{Ph\,Cl^3}{4}$	22,9?	1,6162	3,042	1,19	1,165	1,356
Éther bromhydrique	$\frac{C^4H^5Br}{10}$	10,9	1,4733	2,420	1,115	"	"
Bichlorure d'étain	$\frac{Sn\,Cl^2}{3}$	"	"	"	"	"	"

(*) La manière d'opérer pour les substances solides sera décrite plus loin.

A l'inspection de la colonne qui renferme les $f = \frac{F}{\Delta^2}$, on reconnaît de suite que ces quotients changent avec la nature du corps, et l'on arrive une seconde fois à cette conséquence : si l'emploi des intégrations continues est légitime, il faut admettre que la loi de l'attraction de l'unité de masse sur l'unité de masse à la distance ρ est exprimée par la somme de deux fonctions

$$\frac{b}{\rho^2} + \varphi(\rho), \tag{379}$$

dont la seconde, pour les grandes distances, est négligeable par rapport à la première dans laquelle on admet généralement que la constante b est indépendante de la nature de la substance, tandis que, *à de très-petites distances, la première est au contraire négligeable par rapport à la seconde, qui dépend de la nature chimique du corps.*

203. Désignons par a et f les valeurs des intégrales définies contenues dans les expressions de l'attraction au contact et de la force de réunion (n° 188) ; elles deviennent

$$A = a\Delta^2, \tag{380}$$

$$F = f\Delta^2. \tag{381}$$

Si la température et la pression changent sans altération chimique, a et f restent les mêmes, tandis que les autres quantités prennent des valeurs différentes A_1, F_1, Δ_1, et l'on a

$$A_1 = a\Delta_1^2, \tag{382}$$

$$F_1 = f\Delta_1^2. \tag{383}$$

En divisant (382) par (380), on trouve la relation

$$\frac{A_1}{A} = \left(\frac{\Delta_1}{\Delta}\right)^2, \tag{384}$$

qui peut s'énoncer ainsi :

Pour un même corps pris dans des circonstances différentes, les valeurs de l'attraction au contact sont entre elles comme les carrés des densités.

A l'état liquide, l'expression (48) de l'attraction au contact est toujours plus approchée qu'il n'est utile. Si on l'introduit dans (384), on trouve l'équation

$$(385) \qquad \frac{\beta_1}{\beta} = \frac{\alpha'_1}{\alpha'} \frac{274 + t_1}{274 + t} \left(\frac{\Delta}{\Delta_1}\right)^2.$$

Ainsi, les valeurs du coefficient de compressibilité d'un même corps dans des circonstances différentes sont :

1° *Proportionnelles aux coefficients de dilatation à pression constante;*

2° *Proportionnelles aux températures augmentées du nombre* 274,4;

3° *En raison inverse des carrés des densités.*

Appliquons maintenant (384) au mercure passant de l'état liquide à l'état de vapeur. On a (n° 30) $A_1 = 146\,000\,000$ de milligrammes; d'ailleurs, $\frac{\Delta_1}{\Delta} = 2\,250\,000$ environ, et on en conclut, pour l'état gazeux dans les circonstances ordinaires,

$$(386) \qquad A = \frac{146000000}{2250000} = 65.$$

Par millimètre carré l'attraction au contact n'est plus que 65 milligrammes, ou, ce qui équivaut, elle a pour valeur 65 kilogrammes par mètre carré. En ce qui concerne les coefficients de dilatation à pression constante et à volume constant dont ce chiffre détermine la différence, la vapeur de mercure se place (n° 136) entre l'air et l'acide carbonique. Elle se placerait au delà de l'acide sulfureux si l'on admettait avec OErsted que la compressibilité apparente ne diffère pas sensiblement de la compressibilité réelle.

204. La division de (381) par (383) donne

(387) $$\frac{F_1}{F} = \left(\frac{\Delta_1}{\Delta}\right)^2.$$

Pour un même corps pris dans des circonstances différentes, les forces de réunion sont proportionnelles aux carrés des poids spécifiques.

Dans le cas des liquides, si la pression ne change pas ou ne cause qu'une variation de densité négligeable, et si l'on peut sans trop d'erreur supposer le coefficient de dilatation constant, l'équation (387) peut être mise sous la forme

(388) $$F_1 = \left(\frac{1 + \alpha' t}{1 + \alpha' t_1}\right)^2 F,$$

et, dans ce cas particulier, la loi s'énonce ainsi :

Les forces de réunion sont inversement proportionnelles aux carrés des binômes de dilatation.

205. Lorsqu'on élimine $\frac{\Delta_1}{\Delta}$ entre (384) et (387), on trouve

(389) $$\frac{A_1}{F_1} = \frac{A}{F}.$$

Pour un même corps pris dans des circonstances différentes, les forces de réunion sont proportionnelles aux attractions au contact.

Pour deux corps différents, (380) et (381) donnent, en accentuant pour éviter la confusion,

(390) $$\frac{A}{F} = \frac{a}{f},$$

(391) $$\frac{A'}{F'} = \frac{a'}{f'}.$$

La loi précédente serait encore applicable, si *le rapport*

des intégrales définies a et f était le même pour tous les corps.

C'est à l'expérience à nous apprendre s'il en est ainsi. Ce résultat fort simple serait évidemment la conséquence de l'hypothèse suivante :

Quand on passe d'un corps à un autre, le rapport des attractions de deux points matériels ayant pour masse l'unité est invariable avec la distance considérée ici comme toujours très-petite.

En d'autres termes :

La fonction $\varphi(\rho)$, *contenue dans l'expression* (379), *est le produit d'un facteur constant qui varie d'un corps à un autre, par une fonction de la distance indépendante de la nature chimique.*

Applications. — La formule (48) donne l'attraction au contact; à la température zéro on a, en ramenant à l'unité de poids spécifique,

(392) $$a = \frac{P}{1000000\,\alpha} \cdot \frac{\alpha'}{\beta\,\Delta^2}.$$

Il n'est pas permis d'appliquer cette équation à l'eau, parce que le groupement moléculaire éprouve des changements considérables et que sa démonstration suppose le contraire. Ce liquide exclu, je ne connais que l'alcool et l'éther viniques pour lesquels on ait à la fois les valeurs de α' et de β.

Alcool à zéro. — M. Isid. Pierre, à qui la science doit un très-beau travail sur la dilatation d'un grand nombre de liquides purs et sur leurs densités, a obtenu

$$\alpha' = 0{,}00104863o, \quad \Delta = 0{,}8151.$$

M. Grassi a donné les valeurs de β sous plusieurs pressions aux deux températures $13^\circ{,}1$ et $7^\circ{,}3$; en faisant les corrections convenables, on en déduit, pour la température

zéro et pour un accroissement de pression infiniment petit au-dessus de la pression atmosphérique,

$$\beta = 0{,}0000737.$$

On a d'ailleurs

$$\log \frac{P}{1000000\,\alpha} = 0{,}4526442,$$

et il résulte de ces données

$$a = 60{,}726 \text{ kilogrammes.}$$

Éther à zéro. — Pour l'éther sulfurique,

$$\alpha'_1 = 0{,}001513245, \quad \Delta_1 = 0{,}7358, \quad \beta_1 = 0{,}000096$$

donnent

$$a_1 = 82{,}558.$$

Le premier membre $\frac{a}{a_1}$ de l'équation (389) devient 0,735. Le second membre, calculé avec les nombres pris dans le tableau du n° 202, est 1,042. On voit qu'ils sont inégaux, et qu'il est difficile d'attribuer leur différence à des erreurs d'observation.

206. Jusqu'à présent les valeurs des attractions au contact et des forces de réunion sont les seules données au moyen desquelles on puisse espérer obtenir des conséquences relatives aux lois des attractions moléculaires; dans l'état actuel de la science elles sont appelées à jouer seules le rôle que les lois de Kepler ont rempli en astronomie. Mais avant de montrer comment elles peuvent servir à atteindre en partie un but si important, il ne me paraît pas inutile de faire voir qu'elles excluent tout développement de la fonction $\varphi(\rho)$ suivant les puissances entières de l'inverse de la distance.

Soit en effet $b\rho^m$ un terme quelconque d'un développement de ce genre dans lequel m est négatif. Les intégrations indiquées par M. Massieu dans le n° 188 s'effectuent

sans difficulté, et on arrive à

$$(393)\quad A = 2\pi\Delta^2\Sigma\left[\frac{b\,\varepsilon^{m+4}}{m+1}\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{m+4}\right)-\frac{0^{m+4}}{(m+1)(m+4)}\right],$$

$$(394)\quad F = \frac{1}{2}\pi\Delta^2\Sigma\left[\frac{b\,\varepsilon^{m+5}}{m+1}\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{m+5}\right)+\frac{0^{m+5}}{(m+1)(m+5)}\right].$$

Les termes finis et déterminés sont seuls admissibles; cela exclut $m = -1$, $m = -4$, $m = -5, \ldots$.

Pour $m = -2$, la valeur de b est facile à calculer au moyen des attractions à grandes distances qui produisent les phénomènes de la pesanteur, par exemple ; on a

$$b = 0,00000000000682.$$

De la substitution de ce nombre avec $m = -2$ dans (393) et (394), il résulte que la composante astronomique de la force d'attraction est extrêmement loin de donner quelque chose d'appréciable en mécanique moléculaire et qu'il faut, dans cette science, n'en tenir aucun compte.

$m = -3$ réduit les sommes chacune en un seul terme; il vient

$$A = \frac{2}{3}\pi\Delta^2 b\,\varepsilon, \quad F = \frac{1}{16}\pi\Delta^2 b\,\varepsilon^2;$$

d'où

$$\frac{F}{A} = \frac{3}{32}\varepsilon, \quad b = \frac{27}{64\pi}\cdot\frac{A^2}{F\Delta^2}.$$

Dans le cas de l'eau, on a $\Delta = 1$, $F = 7,5$, $A = 70000000$, et, par suite,

$$b = 80750000000000;$$

en faisant $\rho = 1$, on en conclut que, s'il était possible de concentrer 1 milligramme d'eau en un point et un autre milligramme en un autre point distant du premier de 1 millimètre, leur attraction serait 80750000 kilogrammes. Ce résultat suffit évidemment pour exclure $m = -3$ et

justifier l'abandon que je propose d'un genre de développement souvent essayé.

207. *Lois des forces de réunion.* — L'examen des premières lignes du tableau contenu dans le n° 202 suffit pour faire voir que :

Les forces de réunion des corps simples ramenées à l'unité de poids spécifique sont inversement proportionnelles aux équivalents chimiques ; on verra plus loin que l'ensemble de nos recherches expérimentales de première approximation donne pour l'hydrogène 26,69, en conservant, pour éviter l'accumulation des erreurs, plus de chiffres décimaux qu'il n'y en a de certains.

Si l'on cherche à rendre l'énoncé de cette première loi applicable en même temps aux corps composés, il paraît naturel de prendre pour équivalent d'une substance de ce genre sa formule chimique divisée par le nombre des équivalents des corps simples qui y entrent. Par exemple, s'il s'agit d'un composé contenant α équivalents du corps simple A, β de B, γ de C et ayant pour formule $A^\alpha B^\beta C^\gamma$, ou, ce qui équivaut, $A\alpha + B\beta + C\gamma$, on prendra pour son équivalent

$$(395) \qquad \frac{A\alpha + B\beta + C\gamma}{\alpha + \beta + \gamma} \quad \text{ou} \quad \frac{\Sigma A\alpha}{\Sigma\alpha}.$$

A cette condition, on retrouvera évidemment, comme cela doit être, la loi démontrée pour les corps simples en faisant $A = B = C$ dans l'expression plus générale

$$(396) \qquad \frac{F}{\Delta^2} = f = 26{,}69\,\frac{\Sigma\alpha}{\Sigma A\alpha} = f_H\,\frac{\Sigma\alpha}{\Sigma A\alpha}.$$

D'ailleurs, si l'on ne perd pas de vue que, dans l'attraction de deux angles droits opposés au sommet rapportée à l'unité de poids spécifique et à l'unité de longueur d'arête, f est par définition une composante obtenue en divisant par $\sqrt{2}$,

il devient évident que cette quantité égale la somme des forces de réunion des divers éléments. Pour éviter la confusion, désignons par f_A la force de réunion du corps A avec lui-même et par f_A^B celle de A avec B en les rapportant toujours à l'unité de poids spécifique. En adoptant cette notation et en remarquant que dans le composé qui a pour poids spécifique 1, la densité de l'élément A, par exemple, est $\frac{A\alpha}{\Sigma A\alpha}$, on arrive de suite à l'expression détaillée de f,

$$(397) \qquad f = \Sigma \frac{(A\alpha)^2}{(\Sigma A\alpha)^2} f_A + 2\Sigma \frac{AB\alpha\beta}{(\Sigma A\alpha)^2} f_A^B = f_H \frac{\Sigma\alpha}{\Sigma A\alpha}.$$

Le cas le plus simple est celui d'un composé binaire; alors l'équation se réduit à

$$(398) \quad (A\alpha)^2 f_A + (B\beta)^2 f_B + 2\,AB\alpha\beta f_A^B = (\alpha+\beta)(A\alpha + B\beta) f_H,$$

et, comme A et B sont des corps simples, on peut remplacer f_A par $\frac{f_H}{A}$, ainsi que f_B par $\frac{f_H}{B}$, ce qui donne finalement

$$(399) \qquad f_A^B = \frac{A+B}{2\,AB} f_H.$$

La valeur de f_A^B, dans laquelle A et B peuvent maintenant être considérés comme relatifs à des corps composés et qui, en faisant $B = A$, s'applique à un corps simple ou composé agissant sur lui-même, se montre bien, comme cela doit être, indépendante de α et de β; par exemple, l'attraction du chlore pour le carbone est la même dans le proto et dans le bichlorure de carbone. Rien encore jusqu'ici ne force à abandonner la formule (397); les deux expressions de f deviennent d'ailleurs identiques lorsqu'on y substitue la valeur (399) de f_A^B, qui se montre ainsi la même dans tous les corps composés, ce qui est une condition néces-

saire, mais non suffisante, pour qu'elle soit acceptable. Les lois auxquelles on est conduit par ces hypothèses peuvent s'énoncer ainsi :

Les forces de réunion des corps composés sont inversement proportionnelles à leurs équivalents.

La force de réunion de deux corps simples est égale à celle de l'hydrogène multipliée par la somme des équivalents et divisée par leur double produit.

208. L'une de ces lois entraîne l'autre. Les vérifications ont été très-satisfaisantes pour le sulfure de carbone, le bichlorure de phosphore, le protochlorure de carbone et le bichlorure de carbone ; mais, pour beaucoup d'autres corps, elles sont en opposition avec les faits, comme on le voit dans le tableau du n° 202. Il y a donc lieu à partager les composés en deux groupes : le premier contiendra ceux qui suivent les lois énoncées dans le numéro précédent, et dans le second on placera les combinaisons qui échappent à ces lois quoiqu'elles paraissent assez plausibles *à priori*. Lorsque les expériences faites porteront sur des substances plus variées, on pourra dire s'il existe un groupe de corps simples qui, en s'unissant entre eux de manière à former des corps plus ou moins composés, suivent toujours ces lois ; on découvrira peut-être aussi à quelles lois obéissent les autres substances.

L'hypothèse séduisante de l'unité de la substance matérielle ne peut trouver place dans la science après nos recherches, et cela montre une fois de plus combien il importe de n'accepter les déductions mathématiques qu'autant qu'elles s'appuient sur des principes solidement établis par de bonnes expériences. Le Créateur a fait le monde par un acte *libre* de sa volonté ; procéder *dès le début* par voie de raisonnement, c'est chercher la solution d'un problème indéterminé : aussi l'histoire prouve-t-elle que les progrès des sciences physiques n'ont été rapides et sûrs qu'aux

époques qui ont produit à la fois des observateurs habiles et des théoriciens.

209. L'expression détaillée de f contenue dans la formule (397) ne présuppose aucune loi; elle s'appuie exclusivement sur ce que les forces de réunion se sont montrées dans tout le cours de nos expériences indépendantes du groupement moléculaire. Si on l'applique à six corps composés ne contenant pas d'autres éléments que l'oxygène, l'hydrogène et le carbone, et si on l'égale aux nombres trouvés par l'observation, on obtient six équations à six inconnues et on en déduit des valeurs de f_H, f_O, f_C qui suivent la loi des forces de réunion des corps simples. Une étude *préalable* ainsi faite a mis cette loi hors de doute; mais, dans notre travail de première approximation, nous l'avons prise au contraire pour point de départ, et, en groupant d'une manière convenable les résultats des expériences, il nous a été facile d'obtenir des vérifications.

PREMIER GROUPE. — *Essence de térébenthine* C^5H^4 *et benzine* C^2H.

L'essence de térébenthine est composée de $\frac{30}{34}$ de carbone et de $\frac{4}{34}$ d'hydrogène; à la température zéro, sa densité est $\Delta = 0,876$, et nous avons trouvé pour sa force de réunion, ramenée à l'unité en la divisant par Δ^2, $f = 3,792$. La formule (397) donne, en y remplaçant, d'après la loi des forces de réunion des corps simples, $A^2\alpha^2 f_A$ par $A\alpha^2 f_H$,

$$(25 \times 6 + 16 \times 1) f_H + 240 f_C^H = 3,792 \times 34^2,$$

ou bien

$$(400) \qquad 166 f_H + 240 f_C^H = 3,792 \times 1156.$$

On trouve de même pour la benzine

$$(401) \qquad 25 f_H + 24 f_C^H = 3,920 \times 169.$$

Cela suffit pour obtenir le nombre fondamental

$$(402) \qquad f_{H} = 26,69,$$

et aussi la force de réunion de l'hydrogène avec le carbone,

$$(403) \qquad f_{C}^{H} = -0,2.$$

Toutefois, nous ne pourrons répondre de cette dernière quantité qu'après une seconde approximation qui exigera des modifications dans nos appareils.

DEUXIÈME GROUPE. — *Eau, alcools et éthers simples.*

Le groupement moléculaire n'influant pas sur les forces de réunion, la composition centésimale est seule à considérer ici, et l'on peut sans inconvénient multiplier et diviser les termes d'une formule chimique par un même nombre. Tous les alcools et les éthers simples sont renfermés dans l'expression $C^n H^n$, 2HO, qui donne aussi l'eau quand on fait $n = 0$. Pour abréger les calculs, on peut considérer ces substances comme formées d'hydrogène carboné CH et d'eau. L'expérience directe a donné, pour ce dernier liquide,

$$(404) \qquad f_{HO} = 7,5,$$

au moyen du premier procédé et en employant une lame d'aluminium que l'eau mouillait bien. Les résultats fournis par le groupe précédent permettent d'ailleurs de calculer

$$(405) \qquad f_{CH} = 3,76;$$

un alcool ou un éther simple quelconque, l'alcool vinique par exemple, donne ensuite

$$(406) \qquad f_{CH}^{HO} = 2,816,$$

après quoi rien n'est plus facile que de calculer la force de

réunion d'une substance de cette classe au moyen de la formule

$$(407) \qquad f_{C^n H^n, 2HO} = \frac{1}{(7n+18)^2}\left(49n^2 f_{CH} + 324 f_{HO} + 252 n f_{CH}^{HO}\right),$$

qui, mise en nombres, devient

$$(408) \qquad f_{C^n H^n, 2HO} = \frac{184,24n^2 + 709,63n + 2430,0}{(7n+18)^2}.$$

Pour l'éther vinique et l'alcool amylique, les forces de réunion calculées s'accordent très-bien avec celles que fournit l'expérience. Nous ne manquerons pas de multiplier ces vérifications quand nous serons plus abondamment pourvus de produits purifiés.

TROISIÈME GROUPE. — *Corps quelconques formés d'hydrogène, d'oxygène et de carbone.*

Quand on remplace, dans (404) et (406), f_{HO} et f_{CH}^{HO} par leurs expressions détaillées, on en tire

$$(409) \qquad f_{H}^{O} = 22,95$$

et

$$(410) \qquad f_{C}^{O} = -0,33.$$

Cela permet de calculer *à priori* la force de réunion de tout corps composé d'oxygène, d'hydrogène et de carbone; l'application à l'éther acétique nous a fourni une très-bonne vérification. Nous avons examiné encore quelques produits du commerce qui nous ont donné aussi des vérifications satisfaisantes, eu égard à leur degré de pureté.

QUATRIÈME GROUPE. — *Bichlorure de carbone, chloroforme et liqueur des Hollandais.*

Les formules (398) et (399) donnent $f_{CCl^2} = 1,040$ et

$$(411) \qquad f_{C}^{Cl} = 2,600;$$

ces résultats s'accordent avec nos expériences directes sur le bichlorure de carbone. En y joignant

(411 *bis*) $$f_{\rm H}^{\rm Cl} = 10{,}33,$$

on peut calculer la force de réunion du chloroforme et celle de la liqueur des Hollandais; elles s'accordent, à $\frac{1}{80}$ près, avec les nombres observés, ce qui constitue *une* vérification très-satisfaisante, puisqu'on n'a disposé que d'une inconnue pour vérifier deux équations.

M. Lechartier, mon collègue à la Faculté de Rennes, a bien voulu se charger de la purification des corps employés dans cette première série d'expériences sur les forces de réunion; je suis heureux de pouvoir lui témoigner ici toute ma reconnaissance pour son dévouement, qui m'a été extrêmement utile. Je dois aussi des remercîments à M. Is. Pierre, qui a eu la bonté de me faire parvenir de l'alcool amylique à une époque où les vérifications relatives au second groupe ne portaient encore que sur des substances impures, que je reprendrai plus tard.

210. Quoique le numéro précédent soit relatif à des intégrales, il y a lieu d'admettre au moins comme chose extrêmement probable que l'attraction à petites distances de chaque corps simple sur lui-même a pour valeur le produit de l'inverse de l'équivalent par une fonction de la distance qui ne dépend point de la nature chimique. Cette loi est applicable aux corps composés appartenant à la classe mentionnée au commencement du n° 208 et aux deux corps simples différents qui entrent dans leur composition, pourvu que dans ce dernier cas on remplace l'inverse de l'équivalent par le quotient obtenu en divisant la somme des équivalents par leur double produit. La fonction $\varphi(\rho)$, qui se trouve dans l'expression (379), doit donc être mise sous la forme $C\varphi(\rho) + \psi(\rho)$, la constante C ayant la valeur qui vient d'être indiquée, et le terme $\psi(\rho)$ étant négligeable

par rapport au précédent lorsqu'il s'agit des forces de réunion des corps considérés ici.

Ce même terme exerce au contraire une influence très-appréciable sur la valeur de l'attraction au contact, puisque, sans cela, la loi du nº 205 aurait lieu nécessairement, et qu'elle s'est montrée fausse pour l'alcool et l'éther viniques. C'est même ce fait qui, joint aux combinaisons des corps différents à forces de réunion négatives, nous oblige à ajouter la fonction $\psi(\rho)$. Chacun des trois termes qui entrent alors dans l'expression de la force attractive peut être considéré, si l'on veut, pour faciliter le langage, comme la valeur d'une force à part et l'attraction comme leur résultante ou leur somme. En mécanique moléculaire, il ne faut tenir compte que des deux dernières composantes, et si on appelle A' et A'' les attractions au contact fournies séparément par elles, on aura

$$A = A' + A'',$$

et par suite (310)

$$2F = \theta A' \varepsilon + \theta' A'' \varepsilon',$$

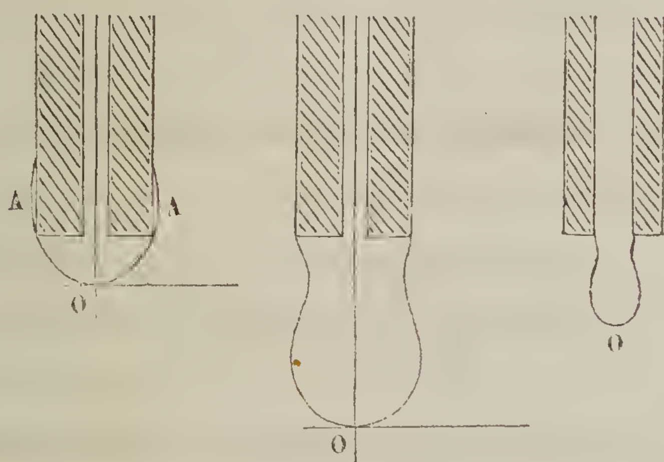
θ et θ' étant moindres que l'unité et ε' désignant la distance au delà de laquelle la composante $\psi(\rho)$ devient négligeable. A et E présentés sous ces formes montrent bien que, si ε' est très-petit par rapport à ε, A'' peut entrer pour une part notable dans la valeur de A sans influer sensiblement sur F ; on voit ainsi pourquoi certains corps à forces de réunion négatives se décomposent en donnant de la chaleur, contrairement à ce qui arrive en général. Lorsque les données expérimentales nécessaires pour le calcul seront plus nombreuses, ces conséquences pourront être solidement établies, et, en suivant la même marche que pour les forces de réunion, il est permis d'espérer qu'on trouvera les lois qui régissent les attractions au contact et aussi la forme à donner à la fonction $\psi(\rho)$ pour qu'elle

convienne à tous les corps simples et peut-être même à d'autres classes de substances matérielles.

Lois de l'écoulement par gouttes.

211. Pour forcer un liquide à s'échapper sous forme de gouttes successives, on peut adopter des dispositions extrêmement variées; nous ne considérerons ici que des appareils symétriques par rapport à un axe vertical et donnant par suite des gouttes terminées par des surfaces de révolution. L'étude se trouvera ainsi réduite à la recherche de la forme de la méridienne et des conséquences de cette

Fig. 27.



forme. Au point le plus bas, en O (*fig.* 27) se trouve un ombilic et le rayon R de courbure en ce point suffit, avec la nature du liquide, pour déterminer entièrement la surface de la goutte, puisqu'on a (318) pour équation de la méridienne rapportée à un axe des y vertical et à un axe des x horizontal

$$(412)\qquad \Delta y = \frac{2F}{R} - F\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1}\right),$$

ou bien

$$(413)\qquad \Delta y = \frac{2F}{R} - F\left[\frac{y''}{(1+y'^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{y'}{x\sqrt{1+y'^2}}\right].$$

212. Pour un même liquide ou pour deux liquides ayant

même densité et même force de réunion, il ne peut exister deux figures d'équilibre *semblables*, puisque l'équation (412) et l'équation

$$(414) \qquad \Delta k^2 y = \frac{2F}{R} - F\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1}\right),$$

obtenue en changeant y, R, ρ, ρ_1 en ky, kR, $k\rho$, $k\rho_1$, ne peuvent avoir lieu simultanément, lorsque k diffère de l'unité.

213. Quand la goutte semblable est formée avec un liquide différent, la relation (414) devient

$$(415) \qquad \Delta' k^2 y = \frac{2F'}{R} - F'\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1}\right),$$

et, pour qu'elle subsiste en même temps que (412), il est nécessaire et suffisant que l'on ait

$$(416) \qquad k = \sqrt{\frac{F'\Delta}{F\Delta'}} = \sqrt{\frac{f'\Delta'}{f\Delta}}.$$

La huitième colonne du tableau n° 202 contient la valeur de $\sqrt{f\Delta}$ pour chaque liquide pris à o degré et pour quelques liquides pris un peu au-dessus du point de fusion; on obtient alors par une simple division le rapport de similitude pour deux gouttes de liquides quelconques. Si on introduit dans leur intérieur, pour accroître graduellement leurs volumes, des quantités proportionnelles à k^3 des substances qui les forment et si les forces de réunion qui déterminent la surface agissent assez promptement, la similitude se maintiendra sans cesse jusqu'à la rupture suivant la gorge. On aura donc, en appelant v et v' les volumes, Q et Q' les poids,

$$(417) \qquad \frac{v'}{v} = k^3 = \left(\frac{f\Delta'}{f\Delta}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{ou} \quad \frac{Q'^2}{Q^2} = \frac{f'^3\Delta'^5}{f^3\Delta^5};$$

ainsi, la quantité $f\sqrt[3]{\frac{\Delta^5}{Q^2}}$ est indépendante de la nature chimique de la substance, et on arrive à la formule générale

(418) $$f\sqrt[3]{\frac{\Delta^5}{Q^2}}=f'\sqrt[3]{\frac{\Delta'^5}{Q'^2}}=N$$

ou à la loi suivante :

La force de réunion d'un liquide, multipliée par la racine cubique de la cinquième puissance de la densité et par la racine cubique du carré de l'inverse du poids d'une goutte, donne un produit constant.

Pour un même liquide pris à deux températures différentes t et t', on a

(419) $$\frac{Q'}{Q}=\left(\frac{\Delta'}{\Delta}\right)^{\frac{5}{2}}=1-\frac{5}{2}\alpha'(t'-t),$$

c'est-à-dire que :

Les poids des gouttes sont proportionnels aux racines carrées des cinquièmes puissances des densités.

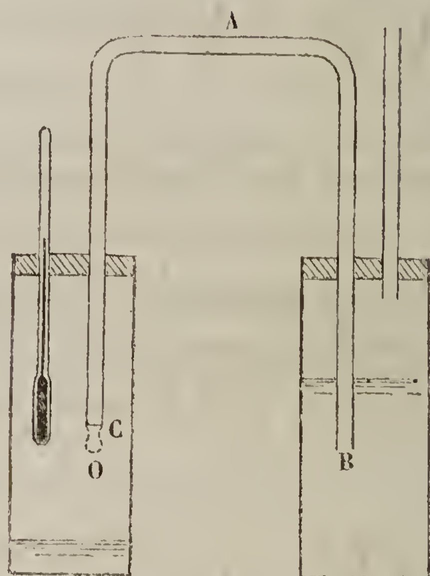
Mais pour que ces lois se manifestent dans les expériences, il faut que les supports ne soient pas un obstacle à la similitude, et cela exige des précautions qui ne sont pas les mêmes dans tous les cas.

Si (*fig.* 27), par l'orifice inférieur d'un tube capillaire vertical, on fait sortir un liquide qui le mouille, un renflement AA se forme d'abord ; il s'amincit ensuite, puis disparaît un peu avant la chute de la goutte. A cette époque, la surface en équilibre se termine donc supérieurement par une portion cylindrique et, pour que le second liquide soit en équilibre sous une surface semblable, il est nécessaire et suffisant, d'après ce qui précède, que les rayons des tubes soient dans le rapport k.

Pour faire une expérience, on pèse un petit vase en verre c (*fig.* 28), puis, ayant amorcé le siphon A dont l'extrémité B plonge dans le liquide qu'on veut examiner,

on reçoit les gouttes et on les compte avec soin ; une seconde pesée suivie d'une division fournit le poids de chacune d'elles. En faisant monter ou descendre le vase B, on peut

Fig. 28.



accélérer ou retarder l'écoulement à volonté ou même le suspendre si cela est utile. Pour éviter l'évaporation on n'établit avec l'atmosphère que des communications très-restreintes. Deux tubes A et A′ ont été employés successivement pour chaque liquide ; leurs diamètres, mesurés au moyen d'une lunette micrométrique, avaient pour valeurs en millimètres

(420) $$d = 2,413 \quad \text{et} \quad d' = 2,921.$$

Ici, comme précédemment, je conserve trop de chiffres pour éviter l'accumulation des erreurs dans les calculs. Connaissant les poids Q et Q′ des gouttes obtenues ainsi avec deux diamètres inégaux, il était facile de trouver avec une approximation suffisante, à l'aide d'une proportion, le poids Q″ correspondant à un diamètre d'' un peu différent et pour lequel la comparaison avec les résultats obtenus pour un autre liquide était légitime.

Quand il s'est agi de vérifier la constance de N, on a pris d' comme correspondant à $\sqrt{f\Delta} = 1,8$; il en est ré-

sulté

(421) $$d'' = \frac{\sqrt{f\Delta}}{1,8} d',$$

puis

(422) $$Q' - Q'' = \frac{2,921}{1,8(d' - d)}(1,8 - \sqrt{f\Delta})(Q' - Q),$$

avec

(423) $$\log \frac{2,921}{1,8(d' - d)} = \log \frac{2,921}{1,8 \times 0,508} = 0,50440.$$

Si l'on joint à la valeur de Q'' déterminée de la sorte les données du tableau du n° 202, rien ne manque pour calculer la valeur (418) du nombre constant et vérifier son invariabilité. Nous avons trouvé pour moyenne 0,4415 en écartant le chiffre 0,4093 relatif au chloroforme, qui nous inspire moins de confiance. Voici le tableau des résultats :

NOMS.	t	Q	Q′	f	$\sqrt{f\Delta}$	$N = f\sqrt[3]{\frac{\Delta^5}{Q''^2}}$.
Éther acétique..........	20,5	13,55	14,90	3,221	1,687	0,4425
Benzine................	21,0	17,10	18,47	3,920	1,853	0,4461
Liqueur des Hollandais..	22,0	18,10	19,50	2,164	1,644	0,4431
Alcool vinique..........	20,5	12,80	14,30	3,719	1,741	0,4407
Éther vinique...........	22,0	9,75	10,60	3,570	1,593	0,4351
Bichlorure de carbone...	23,0	14,75	16,35	1,137	1,353	0,4318
Essence de térébenthine.	24,0	15,30	16,85	3,792	1,800	0,4444
Sulfure de carbone du commerce............	21,0	18,67	20,30	2,135	1,641	0,4348
Chloroforme...........	19,0	15,52	16,95	1,279	1,382	0,4093
Esprit de bois impur....	20,5	13,48	14,57	3,845	1,763	0,4546
Protochlorure de soufre..	28,0	″	25,71	1,800	1,691	″
Chlorure de phosphore(*)	20,5	14,60	17,25	1,165	1,356	″

(*) $d = 2,537$; $d' = 2,90$.

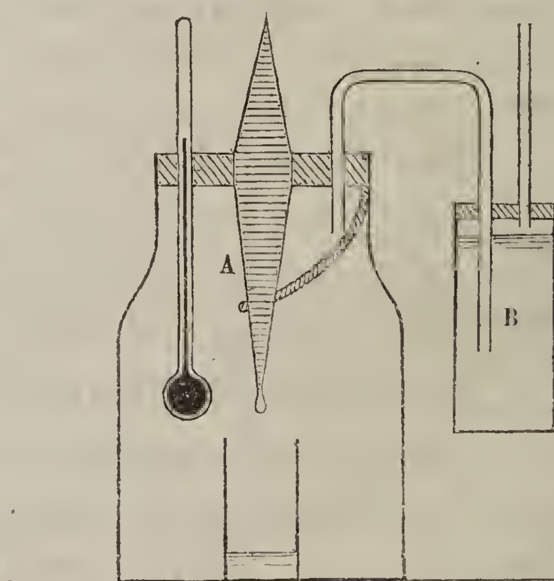
On voit que la constance de N se confirme pleinement; pour presque tous les liquides étudiés, les écarts sont très-faibles et du même ordre que ceux qu'on observe en recommençant plusieurs fois les mêmes expériences.

214. Ces recherches conduisent à un nouveau procédé commode et quelquefois seul applicable pour obtenir les forces de réunion. L'équation (418), résolue par rapport à f, donne

$$(424) \qquad f = \mathrm{N} \sqrt[3]{\frac{\mathrm{Q}^2}{\Delta^5}},$$

et sous cette forme elle fournit, en employant Q ou Q', une première valeur de la quantité f d'abord inconnue. On s'en sert pour calculer $\sqrt{f\Delta}$, puis on procède à une seconde approximation suivie de plusieurs autres si cela est nécessaire; mais on s'aperçoit bientôt qu'un nouveau calcul conduit à une correction négligeable. En général, la seconde approximation suffit. Pour la liqueur des Hollandais, un premier calcul avec Q donne $\log f = 0,32273$; la se-

Fig. 28 *bis*.



conde approximation conduit à $\log f = 0,33209$ et, comme l'aréomètre a donné $\log f = 0,33533$, on voit que les

nombres fournis par ces deux procédés différents s'accordent à $\frac{1}{140}$ près.

Au lieu de soutenir les gouttes au moyen d'un tube dont le diamètre extérieur est pris proportionnel à $\sqrt{f\Delta}$, on peut disposer verticalement un cône A (*fig.* 28 *bis*) à la surface duquel un siphon et une mèche de coton conduisent le liquide avec une vitesse qu'on augmente ou qu'on diminue en soulevant ou en abaissant le réservoir B. Les gouttes sont reçues dans un petit vase qu'on met brusquement en place lorsque l'écoulement a été rendu convenable. Le cône peut supporter des gouttes semblables de divers liquides; le rapport de similitude s'établit parce que la goutte prend pour base une section horizontale du cône plus ou moins élevée suivant la valeur de $\sqrt{f\Delta}$.

Nous avons fait travailler avec soin une tige de laiton terminée par deux cônes ayant pour angles

$$\alpha = 12^\circ 29' \quad \text{et} \quad \alpha' = 19^\circ 51'.$$

Toutes les quantités obtenues avec le cône le moins aigu ont été distinguées par un accent dans le tableau qui suit :

NOMS.	t	Δ	Q	N	t'	Δ'	Q'	N'
Chloroforme	18,5	1,491	4,025	0,9833				
Benzine	17,5	0,8810	5,55	1,0124	15,0	0,8835	9,325	0,7199
Bichlorure de carbone	17,0	1,586	4,025	0,9822	14,5	1,591	6,425	0,7131
Esprit de bois impur	17,0	0,8067	4,50	0,9682				
Essence de térébenthine	17,0	0,8642	5,30	0,9780	14,5	0,8659	8,725	0,7038
Liqueur des Hollandais	20,0	1,240	5,575	0,9852				
Alcool	17,5	0,8001	4,775	0,9044				
Alcool amylique	18,5	0,8094	5,075	0,8988				
Eau	17,0	0,998794	20,2	1,0092				

Pour les substances qui attaquent le laiton, nous avons employé un siphon formé avec un tube capillaire dont l'extrémité A était effilée en cône; le liquide arrivait alors par l'intérieur. Les résultats ont été satisfaisants, quoique un peu moins réguliers, à cause de l'impossibilité d'obtenir à la lampe une forme aussi exacte qu'avec le tour.

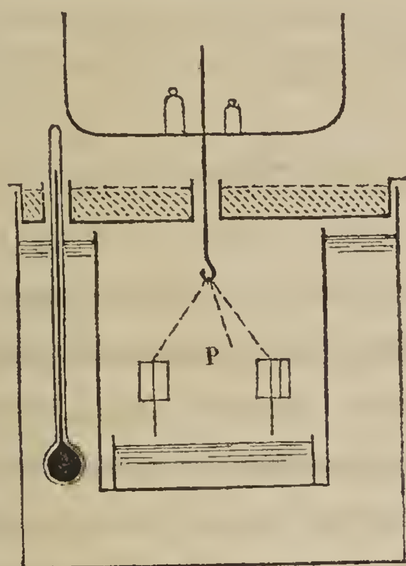
215. Dans ces expériences, nous avons employé des appareils de formes assez variées et nous nous sommes servis, pour régler l'écoulement dans certains cas, d'un robinet très-peu ouvert au lieu d'une pression très-faible. C'est ce qui a eu lieu notamment pour l'étude des liquides ne mouillant pas le verre, comme le mercure, le phosphore fondu, etc.; les raisonnements et les calculs précédents s'appliquent encore, pourvu que le diamètre intérieur du tube égale le diamètre extérieur exigé lorsque le liquide mouille, et pourvu que l'angle de raccordement soit nul, ce qui arrive quand la substance solide, de la moelle de certains végétaux par exemple, n'exerce qu'une action négligeable. En ce qui concerne le mercure contenu dans un tube de verre, l'angle de raccordement est considérable; malgré cela l'écoulement par gouttes nous a donné à $\frac{1}{40}$ près pour la force de réunion la valeur déjà trouvée au moyen de la loi et aussi par l'aréomètre en employant une lame d'argent; cela montre que cette cause d'erreur est très-peu efficace, ce qui tient sans doute à ce qu'une couche d'air séparait le liquide du solide.

Pour les corps solides à la température ordinaire, comme le phosphore, le soufre, le sélénium, le potassium, le sodium, divers chlorures, etc., il faut opérer dans une atmosphère gazeuse convenablement chauffée et se ménager un moyen d'ouvrir ou fermer le robinet en agissant sur un organe extérieur. On peut n'employer qu'un tube et ne faire qu'une seule expérience, puis calculer la force de réunion en comparant le résultat avec le poids d'une goutte d'un

liquide plus maniable étudié au moyen de deux tubes.

Nous avons aussi appliqué l'aréomètre à la détermination des forces de réunion de certains solides. Le porte-lame P

Fig. 29.



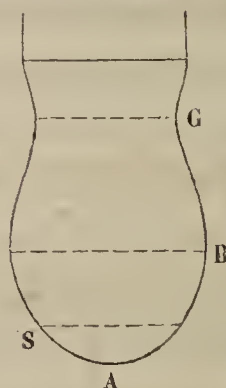
(*fig.* 29) était, en même temps qu'un vase de verre contenant le solide, dans une enceinte à température suffisamment élevée au moyen d'un bain chauffé par une lampe à plusieurs becs. Lorsque l'appareil est en métal, on opère une fonte préalable, l'enceinte étant pleine d'air ou d'un autre gaz, quand cela est nécessaire; puis on laisse refroidir, ce qui donne une surface horizontale. On établit ensuite l'équilibre en mettant la lame en contact avec cette surface et on opère de nouveau la fusion : les poids enlevés pour rétablir l'affleurement font connaître la force de réunion, mais il faut par une expérience spéciale déterminer la densité dans les mêmes circonstances.

Tension dans l'intérieur des gouttes.

216. Lorsqu'une goutte ABG (*fig.* 30) se trouve en équilibre, si l'on y fait une section horizontale s ayant pour contour une circonférence c, puis qu'on appelle α l'angle de la tangente à la méridienne avec l'horizon, et h la différence de niveau entre cette section et la surface liquide

dans un *grand* vase avec lequel la goutte communique, la

Fig. 30.



condition d'équilibre du segment A, séparé de la sorte, est facile à exprimer.

1° Ce segment de volume v tend à tomber en vertu de son poids $v\Delta$;

2° Il supporte de haut en bas la pression $sh\Delta$;

3° La force contractile de la couche superficielle s'exerce sur le pourtour c, et la somme de ses composantes verticales en chaque point a pour valeur $c\text{F}\sin\alpha$ ou $cf\Delta^2\sin\alpha$.

Cette dernière force devant faire équilibre aux deux autres, on a l'équation

$$(425) \qquad cf\Delta\sin\alpha = sh + v.$$

L'angle α devient droit pour la section maximum B et pour la section minimum G, c'est-à-dire pour le cercle de gorge; on a alors

$$(426) \qquad cf\Delta = sh + v.$$

Dans le cas des petites gouttes, 2R désignant le diamètre de la section B, on peut, sans erreur appréciable, remplacer le volume du segment par celui de la demi-sphère $\frac{2}{3}\pi\text{R}^3$, et il vient, en simplifiant,

$$(427) \qquad 2f\Delta = \text{R}\left(h + \frac{2}{3}\text{R}\right).$$

Si maintenant nous appliquons (426) au cercle de gorge

de diamètre $2R_1$, et si nous appelons ρ le rayon de courbure négatif, ce qui permet de calculer la pression

$$h\Delta = F\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{\rho}\right),$$

nous trouvons pour poids de la goutte

$$Q = v\Delta = \pi R_1^2 F\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{\rho}\right).$$

Ainsi :

Le poids d'une goutte en équilibre, limitée au cercle de gorge, égale la pression capillaire interne qui serait exercée sur ce cercle si la courbure négative principale était changée de sens.

L'application au cercle horizontal de rayon R_2, sur la circonférence duquel l'une des courbures est nulle, donne

$$Q = 2\pi R_2 F \sin\alpha - \pi R_2^2 F \frac{\sin\alpha}{R_2},$$

et l'on voit que :

La résultante des forces de contraction sur la circonférence de ce cercle égale le double du poids de la goutte qu'il limite.

La même équation peut servir à prouver encore que, dans le cas d'un cylindre à génératrices horizontales indéfinies, le segment A ne peut être supporté, quelque faible que soit son poids.

217. Les gouttes peuvent être posées sur un support horizontal au lieu d'être suspendues comme dans le cas précédent; la formule (425) est encore applicable et se démontre de la même manière, mais le volume prend un signe contraire; si l'on met ce signe en évidence, on arrive à la relation

(428) $$v = sh - cf\Delta \sin\alpha,$$

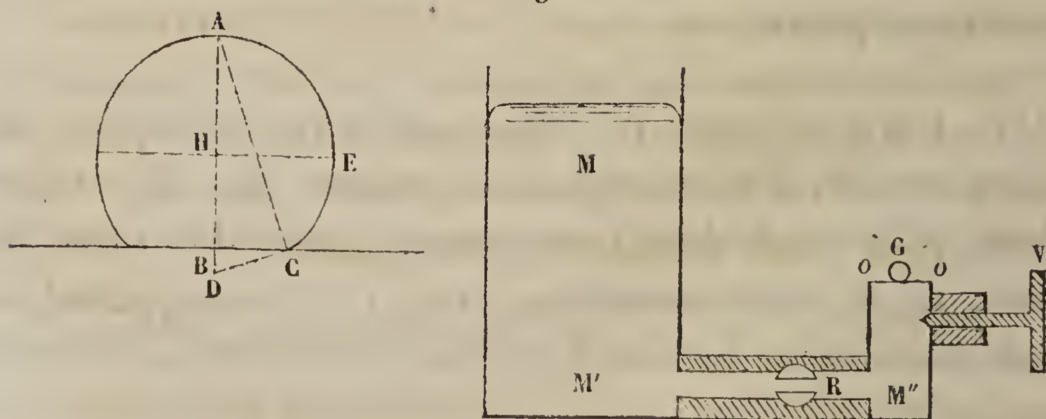
que M. Bertrand a obtenue le premier par un artifice d'ana-

lyse très-ingénieux. Il n'est pas seulement permis de l'appliquer au volume total de la goutte et à sa base, comme le fait ce savant; ma théorie montre qu'elle est vraie pour une section horizontale quelconque et le volume du segment qu'elle porte. La démonstration de M. Bertrand conduit d'ailleurs au même résultat, et ce n'est que par suite d'une erreur de signe ou peut-être d'une faute d'impression que nos deux formules diffèrent. Dans le second membre, sh est le volume du liquide qu'il faudrait placer sur la section s pour annuler la différence de niveau, et le deuxième terme $cf\Delta \sin\alpha$ est le *volume abaissé* dans le cas où la section considérée est au-dessus de la section maximum; dans le cas contraire, il exprime l'excès du volume nécessaire pour compléter le cylindre sh sur la partie de la goutte extérieure à ce cylindre. Lorsque le support est sans action appréciable et qu'on applique la formule à la base, on a $\alpha = i = 0$, ce qui conduit au théorème suivant :

Si, sur la base de la goutte, on élève un cylindre vertical terminé au niveau M, *la portion extérieure de la goutte sera précisément convenable pour achever de le remplir.*

Vérifications expérimentales. — La *fig.* 31 représente une portion de l'appareil que nous avons fait construire

Fig. 31.



par M. Deleuil pour étudier expérimentalement le théorème de M. Bertrand. Une masse de mercure MM'M''

remplit un siphon en verre et en fer, dont le diamètre en M est assez grand pour que la capillarité soit sans influence appréciable. En *oo* ce siphon se termine par une plaque d'acier qu'un peu de suif fait adhérer suffisamment et qui présente une très-petite ouverture conique. R est un robinet au moyen duquel on fait agir ou l'on supprime à volonté la pression due à la différence de niveau $Mo = h_1$.

Pour produire une goutte G, on ferme le robinet, puis on fait avancer la vis V, et le mercure sort en prenant à fort peu près la forme sphérique tant que son volume est très-petit; il est facile d'amener la section horizontale maximum de la goutte à prendre un diamètre $2R = 2HE$ assigné d'avance; il suffit de faire marcher lentement la vis dans un sens ou dans l'autre.

Un même pied porte cette partie de l'instrument, et un petit cathétomètre, dont la lunette à fort grossissement contient un micromètre au moyen duquel on peut lire les dimensions de la goutte à $\frac{1}{100}$ de millimètre près.

Pour faire une expérience on mesure d'abord la différence de niveau $Mo = h_1$, puis on produit une goutte trop petite pour laquelle on note le diamètre $2R$; l'ouverture du robinet suffit pour la faire rentrer aussitôt malgré la pression qui s'y oppose. On recommence en augmentant $2R$ jusqu'à ce que l'ouverture du robinet soit suivie au contraire d'un accroissement rapide de la goutte ou plutôt d'un véritable écoulement. Si l'on arrive de la sorte à constater que, pour $2R = 0,83$, la goutte est avalée, tandis que pour $2R = 0,85$ elle grossit, on en conclut que l'équilibre instable qu'il s'agit d'étudier a lieu quand $2R = 0,84$ à moins de $\frac{1}{100}$ de millimètre. Dans l'une de nos expériences ce chiffre a été obtenu avec $h_1 = 16,54$.

Lorsqu'on est arrivé à ce point, on reproduit la goutte de diamètre $2R = 0,84$, et on achève l'expérience en mesurant à l'aide du micromètre :

1° La hauteur $AB = a$;

2° Le diamètre de la base $2Bc = 2r$.

Ces deux déterminations sont rendues plus faciles par la nature du support qui, étant bien poli, sert de miroir, de sorte qu'on aperçoit deux gouttes coïncidant par leurs bases et faisant, là où elles se coupent, deux angles $2i$ doubles de l'angle de raccordement.

Voici le tableau des résultats obtenus.

NUMÉROS des expériences.	NUMÉROS des objectifs.	$2R$	a	$2r$	h_1	$2R'$	f	i
1	2	1,09	0,95	0,655	10,70	1,06	0,20	37°.6'
2	2	1,56	1,31	0,965	8,56	1,49	0,22	38.13
3	2	1,64	1,33	1,07	8,38	1,54	0,22	40.44
4	1	1,575	1,30	1,00	8,52	1,49	0,22	39.25
5	1	2,26	1,71	1,525	6,86	2,05	0,23	42.22
6	3	0,84	0,72	0,58	16,54	0,78	0,25	43.40
7	3	0,72	0,58	0,56	17,88	0,715	0,23	51.00

La seconde colonne de ce tableau contient le numéro de l'objectif. Deux lentilles ont été employées ensemble ou séparément et ont fourni trois grossissements. Lorsqu'on employait le n° 1, il fallait vingt divisions du micromètre divisé en cinquantièmes de millimètre pour couvrir 1 millimètre d'une échelle substituée à la goutte; avec le n° 2, il en fallait vingt-neuf, et cinquante avec le n° 3.

Dans la septième colonne se trouve le diamètre AD d'un cercle situé entièrement à l'intérieur de la méridienne et déterminé géométriquement par la construction de l'angle droit ACD. Sa valeur est

$$(429) \qquad 2R' = AD = AB + BD = a + \frac{r^2}{a};$$

il montre si le défaut de sphéricité est négligeable.

La neuvième colonne renferme les valeurs des angles de raccordement trouvés au moyen de la relation

$$(430) \qquad \sin i = \frac{r}{R}.$$

Leur constance se montre assez peu approchée, même quand on fait abstraction des expériences 6 et 7 dans lesquelles le diamètre de base $2r$ approche trop du diamètre du trou qui, aux dentelures près, s'est montré de 0,56, quand on a cherché à le lire à l'aide de la lunette micrométrique. Une couche d'air, tantôt plus, tantôt moins épaisse, quoique toujours très-mince, suffit pour altérer les résultats. (*Voir* le Mémoire de M. Quincke, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 227.)

Enfin, la huitième colonne contient la valeur de la force de réunion qui résulte de chaque expérience calculée au moyen de la formule (428) modifiée. Il est facile, à l'aide des nombres contenus dans la première ligne du tableau, de s'assurer que le volume v qui forme le premier membre de l'équation est beaucoup plus faible (environ sept fois dans la première expérience) que le terme sh; si l'on remarque en outre que le terme suivant ne pourrait que dans le vide être déterminé avec une précision peut-être encore insuffisante, il deviendra évident que le volume v est difficile à distinguer des erreurs d'observation ou au moins à obtenir avec une faible erreur relative. Pour mettre en évidence la loi physique utile qui résulte de l'équation de M. Bertrand, il vaut mieux, dans une première approximation, considérer les deux termes du second membre comme égaux et, dans une deuxième approximation, remplacer le volume de la goutte par son expression approchée au moyen des longueurs observées. Toutefois, la difficulté que présente la détermination de l'angle i, que la couche d'air adhérente peut altérer, rend préférable l'application à la coupe horizontale maximum; alors $\sin\alpha = 1$, $s = \pi R^2$,

$c = 2\pi R$. On peut d'ailleurs, sans erreur sensible, remplacer v par $\frac{2}{3}\pi R^3$ et h par $h_1 + R - a$, du moins pour les petites gouttes, et on arrive à soumettre aux vérifications expérimentales la formule

$$(431) \qquad f = \frac{R\left(h_1 + \frac{R}{3} - a\right)}{2\Delta}.$$

C'est en l'employant que l'on a calculé les nombres contenus dans la huitième colonne. Leur moyenne 0,227 est inférieure à la force de réunion 0,267 trouvée par des procédés beaucoup plus sûrs; la différence est d'environ $\frac{1}{7}$ de la vraie valeur : quoique assez considérable, elle paraîtra peu surprenante si l'on réfléchit aux difficultés de cette série d'expériences.

Lorsque le diamètre $2R$ devient assez grand pour qu'il y ait lieu à négliger la seconde courbure principale et à ne tenir compte que de celle de la méridienne, on trouve, en intégrant une première fois l'équation de cette courbe,

$$(432) \qquad 2ay - y^2 = 2f\Delta\left(\cos i \pm \frac{1}{\sqrt{1+y'^2}}\right),$$

le signe + devant être employé quand y' est négatif et le signe — quand il est positif.

Si l'on fait $y' = 0$ et $y = a$, il vient

$$(433) \qquad a = \sqrt{2f\Delta(1+\cos i)} = 2\cos\frac{1}{2}i\sqrt{f\Delta}.$$

$y' = \infty$ donne pour la hauteur de la section maximum

$$(434) \qquad y_1 = a - \sqrt{2f\Delta} = \left(2\cos\frac{1}{2}i - \sqrt{2}\right)\sqrt{f\Delta}.$$

Lorsque le volume croît de plus en plus, ces quantités tendent vers deux limites dont bientôt elles ne diffèrent

pas sensiblement. La différence $a - y_1$ est indépendante de l'angle i.

Pour le mercure, nous avons constaté par expériences l'exactitude de ces déductions en ce qui concerne le nombre a dont la valeur est bien 3,8 lorsque le support est sans action efficace; $i = 40$ degrés donne 3,6. La valeur de y_1 est plus difficile à mesurer avec exactitude.

Par la substitution des valeurs précédentes, l'expression du poids de la goutte devient

$$Q = 2\pi r^2 \cos\frac{i}{2}\sqrt{F\Delta} - 2\pi r F \sin i,$$

et, quand l'action du support est négligeable, on a plus simplement

$$Q = 2\pi r^2\sqrt{F\Delta} \quad \text{ou} \quad F = \frac{Q^2}{4\pi^2 r^4 \Delta} = 0{,}001863\,\frac{Q^2}{r^4}.$$

r a été mesuré au moyen d'un cathétomètre horizontal dans deux expériences qui ont donné

$$r = 3{,}16, \quad Q = 1490, \quad F = 41{,}5,$$
$$r = 7{,}42, \quad Q = 8340, \quad F = 42{,}75.$$

Le support était en marbre recouvert d'une mince feuille de papier, i n'était pas entièrement négligeable et l'on voit que, malgré cela, F tend vers une limite qui n'est pas très-éloignée de la vérité. On a donc encore un nouveau moyen pour déterminer les forces de réunion; il sera prochainement appliqué à des métaux fondus.

Volumes soulevés ou abaissés.

218. L'équation (428), quoique démontrée pour des gouttes, s'applique évidemment à un cylindre liquide à génératrices horizontales indéfinies sur lesquelles on peut considérer une unité de longueur. Si l'on désigne par l la largeur de la section, on a alors $s = l$ et $c = 2$; le volume

abaissé $2f\Delta \sin\alpha$, c'est-à-dire $f\Delta \sin\alpha$ par unité de longueur prise sur le contour, est indépendant de l.

Par chacune des deux génératrices qui limitent la section, faisons passer une lame solide dont l'angle avec la surface cylindrique soit égal à l'angle i de raccordement et qui fasse avec l'horizon un angle $\beta = \alpha + i$; l'équilibre subsistera évidemment, et il en résulte que le volume abaissé auprès d'une lame oblique est par unité de longueur

(435) $$v = f\Delta \sin(\beta - i).$$

Lorsque $\beta = i$, il n'y a pas de liquide soulevé ou abaissé; la surface demeure horizontale jusqu'à son contact avec le solide. La formule prouve aussi que le volume abaissé est le même pour deux obliquités dont la somme surpasse de 180 degrés le double $2i$ de l'angle de raccordement.

Quand la lame est verticale, $\beta = 90$ degrés et l'expression du volume soulevé ou abaissé prend la forme connue

(436) $$v = f\Delta \cos i.$$

Enfin, si le corps est mouillé, $\cos i = 1$, et il reste

(437) $$v = f\Delta.$$

Imaginons maintenant une lame liée invariablement avec le plateau d'une balance plongée dans le liquide et ayant une épaisseur e négligeable; le volume abaissé auprès de ses deux faces de périmètre p sera

$$\frac{1}{2} pf\Delta [\sin(\beta - i) + \sin(180° - \beta - i)],$$

ou, en réduisant,

(438) $$v = pf\Delta \sin\beta \cos i.$$

Le poids dont la balance fournira la valeur aura pour ex-

pression

(439) $$Q = v\Delta = pf\Delta^2 \sin\beta \cos i.$$

On voit qu'*une lame oblique plongée dans un liquide qui s'abaisse aux points où il la touche perd, par suite des phénomènes capillaires seulement, une partie de son poids proportionnelle au sinus de l'angle qu'elle fait avec l'horizon.* En posant $\sin\beta = 1$, on retombe bien sur l'équation (343) donnée dans le n° 184.

La formule (436), dans laquelle $\cos i = \pm \frac{2F' - F}{F}$ suivant que la verticale est prise de bas en haut ou de haut en bas, fait connaître le volume soulevé ou abaissé et par suite la hauteur entre deux lames parallèles verticales suffisamment rapprochées pour qu'on puisse négliger le volume du ménisque. On a

(440) $$2v = lh = 2f\Delta \cos i,$$

et par conséquent on arrive à la loi depuis longtemps connue : *les hauteurs sont en raison inverse des distances.*

Le liquide monte entre les deux lames, quoiqu'il ne les mouille pas, lorsque F' est compris entre F et $\frac{F}{2}$.

Lorsque le solide est mouillé, il reste l'équation

(441) $$lh = 2f\Delta,$$

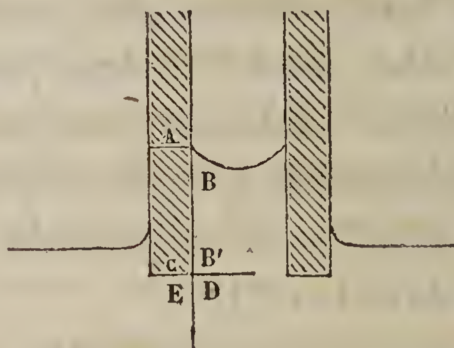
qu'on peut écrire en égalant de suite au poids soulevé, la force de contraction des surfaces des deux couches en contact avec les lames.

219. Cette première démonstration fait voir comment la forme de la surface est liée avec le volume soulevé ou abaissé ; mais pour éclaircir complétement la question, il est nécessaire d'examiner l'action du solide.

Dans la *fig.* 32 les parties ombrées représentent deux lames verticales (il n'est pas plus difficile d'expliquer l'ac-

tion des lames obliques); l'angle solide A attire l'angle liquide B avec une force dont la composante verticale F' est

Fig. 32.



précisement ce que nous avons nommé *force de réunion;* il en est de même de C agissant sur D. Mais l'angle liquide E agissant sur B' donne une force de sens contraire, et l'on a pour résultante finale

(442) $$2F' - F \quad \text{ou} \quad F\cos i = \nu\Delta.$$

Si plusieurs liquides ou gaz sont superposés, les forces s'entre-détruisent évidemment, à l'exception de celles qui sont relatives au liquide inférieur, et l'on arrive au théorème démontré par M. Bertrand à la page 203 de son Mémoire.

Cette courte discussion montre d'une manière distincte les actions séparées de la partie inférieure du solide et de la partie voisine du ménisque. Lorsque le solide est mouillé, la partie ombrée représente la couche liquide devenue immobile par adhérence; les actions de D sur C et de E sur B' se détruisent, et il ne reste que l'action de A sur B.

220. Dans tout ce Mémoire un même nombre F désigne :

1° Le travail de réunion par unité de surface qui disparaît;

2° La force de réunion par unité de longueur;

3° La force de contraction d'une couche superficielle d'épaisseur ε pour un rectangle normal $1 \times \varepsilon$;

Et la même lettre accentuée F' est employée dans les *deux premiers sens* quand il s'agit de corps différents. F et F'

sont d'ailleurs remplacés par f et f' lorsque les poids spécifiques par rapport à l'eau sont 1.

Les équations des paragraphes précédents ont été obtenues en envisageant le deuxième et le troisième sens; on peut aussi les démontrer par la considération des travaux élémentaires réels. Quand le volume soulevé, par exemple, monte de dh, une surface $2dh$ sur les deux lames est couverte par unité de longueur et un travail $2F'dh$ est produit. Mais en même temps la surface liquide croît aussi de $2dh$, ce qui entraîne une dépense de travail $2F dh$. Le poids $Q = 2v\Delta$ montant de dh exige d'ailleurs un travail $Q dh$, et l'application du principe donne bien encore après la suppression du facteur commun

(443) $$Q = 2(2F' - F) = 2F\cos i = 2v\Delta.$$

Ces diverses manières d'envisager une même question peuvent paraître superflues; il est bon cependant de les connaître toutes, parce que chacune d'elles présente des avantages dans certains cas particuliers.

221. Après ce qui précède, l'application aux tubes cylindriques verticaux ou obliques n'offre aucune difficulté; en nommant h la *longueur* de la colonne soulevée, on trouve, pour le cas où le ménisque est négligeable,

(444) $$rh = \frac{2f\Delta\cos i}{\sin\beta}.$$

Lorsque le tube est vertical, on a

(444 *bis*) $$rh = 2f\Delta\cos i,$$

et l'on en conclut les lois suivantes depuis longtemps connues :

1° *Les hauteurs sont en raison inverse des rayons;*

2° *La hauteur de la colonne soulevée entre deux lames parallèles est la même que dans un tube dont le rayon égale la distance des deux lames.*

Parmi les observations dans lesquelles les causes d'erreur ont été soigneusement écartées, je n'en connais aucune qui les contredise. Nous avons tenu cependant à faire des expériences sur des liquides qui mouillent bien; ceux qui ne mouillent pas laissent à la surface du solide une couche d'air dont il est difficile de se débarrasser complétement et qu'on ne peut guère espérer rendre constante. Pour mesurer h nous avons employé deux moyens : dans l'un des appareils on mesurait directement cette quantité amplifiée par une inclinaison au dixième, et dans l'autre on se servait d'un petit cathétomètre construit dans ce but. Les valeurs de r ont été obtenues au moyen d'une lunette micrométrique à l'aide de laquelle on pouvait écarter d'abord les tubes dont la section n'approchait pas assez de la forme circulaire; les pesées de mercure occupant une longueur connue ont aussi été utilisées. Puisque les liquides dont il s'agit mouillaient bien le verre, $\cos i$ devait être remplacé par l'unité dans les formules (444) et (444 *bis*).

Tableau des hauteurs comptées verticalement auxquelles s'élèvent divers liquides dans un tube de rayon moyen 0,74.

NOMS.	t	$h = \frac{2f\Delta}{r}$	h_1	$h_2 + \frac{r}{3}$	ÉCARTS pour h_1.	ÉCARTS pour h_2.
Éther acétique........	15,5	7,72	7,65	7,35	$\frac{1}{110}$	$\frac{1}{20}$
Benzine..............	15,5	9,34	9,13	9,11	$\frac{1}{44}$	$\frac{1}{39}$
Liqueur des Hollandais.	15,5	7,33	6,9	7,03	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{23}$
Alcool vinique.......	17,5	8,04	7,6	7,95	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{88}$
Éther vinique.........	1,5	7,02	6,5	6,35	$\frac{1}{14}$	$\frac{1}{10}$
Bichlorure de carbone..	14,5	4,90	4,29	4,63	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{17}$
Essence de térébenthine.	19,5	8,81	8,6	8,71	$\frac{1}{44}$	$\frac{1}{44}$
Chloroforme..........	14,0	5,18	4,64	4,83	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{15}$
Alcool amylique.......	21,5	8,27	8,0	8,25	$\frac{1}{31}$	$\frac{1}{400}$
Eau.................	20,0	20,3	20,87	20,0	$\frac{1}{34}$	$\frac{1}{66}$

La troisième colonne contient la hauteur réduite calculée au moyen de la force de réunion donnée par l'aréomètre; *à priori*, il est à présumer qu'elle est un peu trop forte pour les liquides très-volatils (*), parce que, dans ce cas, le thermomètre indique une température plus élevée que celle de la couche superficielle. Aussi surpasse-t-elle légèrement en général les hauteurs h_1 et h_2 contenues dans les colonnes suivantes et obtenues, la première avec un tube incliné, et la seconde avec le cathétomètre. Ces remarques s'appliquent encore au tableau suivant, relatif à un tube de rayon moyen 0,368. Les valeurs de h_2 ont été augmentées de $\frac{r}{3}$, afin de tenir compte du ménisque de la manière usitée dans l'approximation où on lui suppose la forme sphérique.

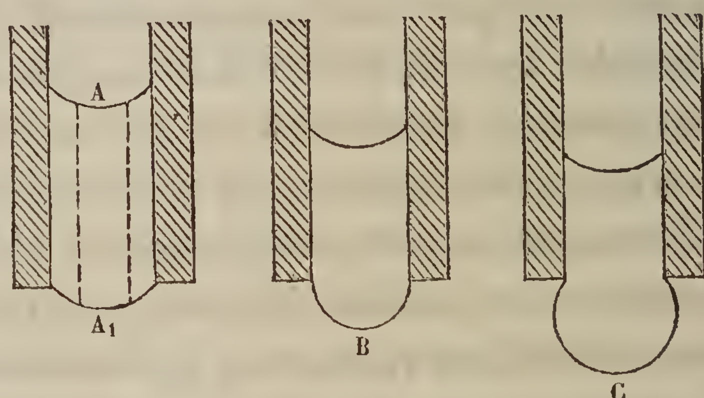
NOMS.	t	$h=\frac{2f\Delta}{r}$	h_1	$h_2+\frac{r}{3}$	ÉCARTS pour h_1.	ÉCARTS pour h_2.
Éther acétique........	15,5	15,52	15,64	14,94	$\frac{1}{130}$	$\frac{1}{26}$
Benzine..............	15,5	18,78	19,04	18,24	$\frac{1}{73}$	$\frac{1}{34}$
Liqueur des Hollandais.	15,5	14,74	14,7	14,20	$\frac{1}{370}$	$\frac{1}{26}$
Alcool vinique........	17,5	16,17	16,6	15,92	$\frac{1}{39}$	$\frac{1}{64}$
Éther vinique.........	1,5	14,11	13,4	12,92	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{11}$
Bichlorure de carbone	14,5	9,85	9,5	9,38	$\frac{1}{28}$	$\frac{1}{20}$
Essence de térébenthine.	19,5	17,71	18,2	17,54	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{103}$
Chloroforme..........	14,0	10,43	10,3	10,04	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{27}$
Alcool amylique.......	21,5	16,62	16,5	15,76	$\frac{1}{160}$	$\frac{1}{18}$
Eau.................	20,0	40,76	42,08	40,64	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{330}$

222. Considérons maintenant un tube vertical (*fig.* 33)

(*) La vitesse avec laquelle un liquide s'évapore n'est pas déterminée uniquement par son point d'ébullition; elle dépend beaucoup aussi de la facilité avec laquelle s'opère la diffusion de sa vapeur dans le milieu gazeux.

dans lequel se trouve une colonne liquide en équilibre, ce qui exige évidemment qu'elle descende jusqu'au bas. Prenons, pour plus de simplicité, un cylindre de révolution et

Fig. 33.



concevons un cylindre de même espèce et de même axe, mais de plus petit rayon; les deux bases, l'une concave A et l'autre convexe A_1, auront même périmètre $2\pi r$, et si l'on continue à désigner par α l'angle de l'horizon avec la tangente à la méridienne, on aura la relation

$$(445) \qquad Q = 2\pi r F(\sin\alpha + \sin\alpha_1),$$

qui exprime que le poids soutenu égale la résultante verticale des forces de contraction s'exerçant sur les contours des deux bases. α est relatif à la base supérieure et α_1 à la base inférieure.

Si r croît jusqu'à la valeur R du rayon du tube, $\sin\alpha$ devient le cosinus de l'angle de raccordement, et l'on a

$$(446) \qquad Q = 2\pi R(\cos i + \sin\alpha_1)F.$$

$\sin\alpha_1$ étant moindre que l'unité, ou au plus égal à ce nombre, cela donne

$$(447) \qquad Q \leqq 2\pi RF(1 + \cos i) = 4\pi RF'.$$

D'après ce qui précède, le poids soutenu lorsque l'une des extrémités du tube plonge dans le liquide est

$$(448) \qquad Q = 2\pi RF\cos i;$$

une simple division conduit maintenant à la relation trouvée par M. Bertrand à la page 205,

$$(449)\qquad \frac{Q}{Q'} = \frac{V}{V'} \leqq 1 + \frac{1}{\cos i} = \frac{2F'}{2F' - F}.$$

Ce savant académicien arrive à l'inégalité par une méthode qui ne laisse pas bien voir si la limite peut être atteinte; ici, au contraire, on voit qu'elle le sera dans le cas où le ménisque inférieur B touchera le cylindre, c'est-à-dire quand on aura $\alpha_1 = 90$ degrés. Sur le périmètre du ménisque supérieur, α est toujours constant et égal à i; en bas, il n'en est point ainsi, parce que la base du tube de verre et sa surface interne se coupent sous un angle fini et ne présentent pas cette continuité que suppose la démonstration relative à l'angle de raccordement.

Lorsque $\alpha_1 = 90$ degrés, le poids soutenu $4\pi RF'$ est maximum. *Il est indépendant de* F *et déterminé exclusivement par la force de réunion* du solide agissant sur le liquide. Pour un poids moindre donné, (446) fait connaître la valeur de α_1 qui correspond à deux figures différentes d'équilibre A_1 et C; mais C est une figure d'équilibre instable, car, si on imagine que le liquide remonte d'une très-petite quantité, α_1 croît, et par conséquent les forces soulevantes l'emportant sur le poids, l'ascension continue jusqu'à ce que la figure A_1 ait été atteinte. Si on imagine, au contraire, un léger abaissement, α_1 diminue et le liquide continue à descendre. Quand le poids est maximum, si on conçoit une légère ascension, α_1 diminue, ce qui occasionne un retour à la figure B; mais une légère descente produite par une cause quelconque se continue d'elle-même, puisqu'elle occasionne aussi une diminution de α_1. L'équilibre est donc stable dans un sens et instable dans l'autre, de sorte qu'il est physiquement impossible sans le secours des frottements. Toutefois, l'équilibre étant stable au-dessus du poids maximum, on peut approcher de

ce poids de plus en plus, pourvu qu'on enlève tout l'air contenu entre le liquide et la paroi du tube; avec le mercure, par exemple, il faudrait opérer un vide approchant autant que possible de la perfection.

Flotteurs capillaires.

223. Comme exemples de flotteurs capillaires, considérons des cylindres verticaux formés avec une lame métallique très-mince, ayant 45 millimètres de longueur et 3 de diamètre. L'un des fonds est très-mince, l'autre est épais et sert de lest; le poids total est le même que celui du cylindre d'eau déplacé quand l'enfoncement est de 30 millimètres, quantité marquée par un trait. Mais le principe d'Archimède n'est pas seul à appliquer ici, et l'action capillaire, en supposant le flotteur entièrement mouillé, est une force abaissante qui a pour valeur $2\pi r F$ ou $2\pi r f \Delta^2$. Elle produit un nouvel enfoncement h et un accroissement de poussée hydrostatique $\pi r^2 h \Delta$ qui doit lui faire équilibre; il y a donc égalité entre les deux forces, ce qui, après simplification, conduit à la formule

$$h = \frac{2f\Delta}{r}, \tag{450}$$

déjà trouvée pour les tubes; ces deux questions présentent beaucoup de ressemblance. Avec les dimensions indiquées, on trouve $h = 10$; ce point est marqué sur le flotteur par un second trait, et l'expérience est facile à faire.

Si on augmente le lest en y faisant adhérer une rondelle de 271 milligrammes, l'appareil se trouve en équilibre indifférent; sa base supérieure peut se confondre avec la surface générale du liquide ou descendre davantage; la capillarité n'exerce plus d'influence.

Avec un accroissement de 170 milligrammes seulement

au lieu de 271, on amène la base supérieure du cylindre presque à la surface du liquide ; le ménisque devient incomplet, il rencontre la base suivant un angle α moindre que 90 degrés, et l'on trouve la formule

$$(451) \qquad h = \frac{2f\Delta \sin\alpha}{r},$$

qui est applicable aussi aux tubes capillaires verticaux que l'on enfonce assez pour que la partie non immergée soit inférieure à l'ascension qui tend à se produire. Dans ce cas, tout est connu, excepté α, dont (451) fournit la valeur.

Lorsque le flotteur n'est pas mouillé par le liquide, le premier trait déterminé, comme il a été dit, par des considérations hydrostatiques seulement, est soulevé au-dessus de la surface du liquide, et sa distance h au second trait est portée de haut en bas; on a d'ailleurs, pour la déterminer, la relation

$$(452) \qquad rh\Delta = 2(2F' - F),$$

ou bien, en faisant usage (187) de l'angle de raccordement,

$$(453) \qquad rh = 2f\Delta \cos i.$$

Cela s'applique à un cylindre flottant dans du mercure et qui aurait sa partie supérieure en fer et sa partie inférieure en platine.

224. Concevons maintenant que le flotteur soit contenu dans un tube de verre et que des aiguilles fixées à ses deux bases soient guidées de manière à assurer la coïncidence des axes verticaux de révolution. L'aiguille supérieure peut recevoir des rondelles au moyen desquelles on fait varier le poids total Q, et le mouvement dans le sens de la pesanteur étant seul possible, l'équilibre exige deux conditions faciles à obtenir.

En premier lieu, si on nomme R le rayon intérieur du tube de verre, le liquide annulaire de poids $\pi(R^2 - r^2)h\Delta$ est soutenu à la hauteur h par la somme des forces $2\pi RF$ et $2\pi rF$; on a donc

$$(454) \qquad h = \frac{2f\Delta}{R - r}.$$

En second lieu, il est évident que la force $2\pi rF$ et le poids Q font équilibre à la poussée hydrostatique $\pi r^2 h_1 \Delta$, qui n'est autre que le poids du liquide déplacé par le flotteur au-dessous du niveau général ; cela fournit une seconde relation,

$$(455) \qquad h_1 = \frac{2f\Delta}{r} + \frac{Q}{\pi r^2 \Delta}.$$

Les seules inconnues du problème sont déterminées de la sorte ; mais ce petit calcul n'est applicable que si la longueur donnée au cylindre surpasse $h + h_1$, c'est-à-dire si l'on a

$$(456) \qquad l \geqq \frac{2fR\Delta}{r(R - r)} + \frac{Q}{\pi r^2 \Delta}.$$

Quand la longueur l commence à décroître au delà de cette limite, la force $2\pi rF$ doit être remplacée par $2\pi rF \sin\alpha$, comme on l'a vu plus haut (454), (455) et (456) deviennent

$$(457) \qquad h = \frac{2f\Delta(R + r\sin\alpha)}{R^2 - r^2},$$

$$(458) \qquad h_1 = \frac{2f\Delta\sin\alpha}{r} + \frac{Q}{\pi r^2 \Delta},$$

$$(459) \qquad l = h + h_1 \quad \text{ou} \quad l = \frac{2fR\Delta(r + R\sin\alpha)}{r(R^2 - r^2)} + \frac{Q}{\pi r^2 \Delta}.$$

Ces équations fournissent les valeurs de h, h_1 et α. En faisant $\alpha = 0$, on trouve les valeurs de h, h_1 et Q qui limi-

tent ce cas,

(460) $$h = \frac{2fR\Delta}{R^2 - r^2},$$

(461) $$h_1 = l - \frac{2fR\Delta}{R^2 - r^2},$$

(462) $$Q = \pi r^2 h_1 \Delta.$$

Si l'on diminue encore l ou, ce qui équivaut, si l'on augmente Q, le ménisque empiète sur la base supérieure du cylindre, avec laquelle il se raccorde tangentiellement, et laisse à découvert un cercle de rayon $x < r$. La force $2\pi RF$ et la poussée $\pi r^2 h_1 \Delta$ font encore équilibre aux poids réunis du flotteur et de l'anneau liquide soulevé,

(463) $$2\pi RF + \pi r^2 h_1 \Delta = \pi (R^2 - r^2) h \Delta + Q;$$

mais il y a lieu d'exprimer en outre que le poids du flotteur égale la différence des pressions sur ses bases,

(464) $$Q = \pi r^2 (h + h_1)\Delta - \pi x^2 h \Delta.$$

Ces relations, jointes à l'égalité $l = h + h_1$, fournissent les valeurs de h, h_1 et x.

Si l'on fait $x = r$, on retombe sur les équations précédentes. $x = 0$ donne $Q = \pi r^2 l \Delta$, le flotteur est en équilibre indifférent, et la capillarité n'influe pas sur les résultats.

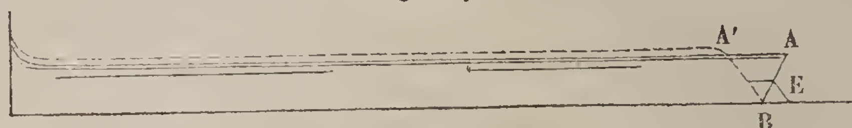
J'omets le cas où le flotteur n'est point mouillé : mon jeune fils publiera prochainement un travail qui contient diverses applications de ma théorie de la capillarité. Il a étudié notamment le poids maximum d'un flotteur posé sur un liquide moins dense; en cela, il a été devancé par un savant belge, M. Vander Mensbrugghe, qui, dans une brochure intéressante, a déjà fait connaître les résultats de ses recherches relatives au même objet.

Action de la force contractile superficielle des liquides sur les parois des vases.

225. La *fig.* 34 représente un vase quadrangulaire dans

lequel la paroi AB consiste en une lame métallique mince pouvant tourner librement autour de sa base horizontale B,

Fig. 34.



sur laquelle elle est simplement posée. Un petit appendice E empêche cette lame de tomber en dehors ; la rotation à l'intérieur est empêchée par la pesanteur et aussi par un fil de coton attaché d'une part à un point fixe, et de l'autre au support d'un pavillon en papier collé à la lame en son milieu, afin de rendre ses mouvements plus faciles à apercevoir de loin. A l'aide d'une pipette ou d'un vase à bec, on verse peu à peu dans l'appareil un liquide qui en mouille les parois jusqu'à ce que la surface plane vienne rencontrer le bord A de la lame. On brûle ensuite le fil, et, si l'instrument a été bien construit, la lame AB, mue par la force de contraction de la couche superficielle du liquide, vient prendre la position BA′ malgré la poussée hydrostatique qui s'y oppose.

La théorie de cette petite expérience, dans laquelle la force de contraction se manifeste si clairement, n'offre aucune difficulté. Si on nomme α l'angle que la lame fait avec l'horizon, et l sa dimension perpendiculaire à sa base, le moment de la force qui tend à produire la rotation intérieure est $Fl\sin\alpha$ ou $f\Delta^2 l\sin\alpha$ par unité de longueur ; la résultante des pressions a pour moment de signe contraire $\frac{1}{6}l^3\Delta\sin\alpha$. L'équilibre exige que ces quantités soient égales, ce qui donne, en simplifiant,

(464) $$l=\sqrt{6f\Delta}.$$

La valeur de l, convenable pour l'équilibre, est donc :

1° *Indépendante de l'obliquité;*

2° *Proportionnelle à la racine carrée de la force de réunion rapportée à l'unité de densité;*

3° *Proportionnelle à la racine carrée de la densité.*

La poussée l'emportera, et la lame tendra à être jetée en dehors si l'on a

(465) $$l > \sqrt{6f\Delta}.$$

Le mouvement que l'on veut produire pour prouver l'existence de la force de contraction exige au contraire que l'inégalité

(466) $$l < \sqrt{6f\Delta}$$

soit vérifiée. Il faut même éviter d'approcher beaucoup de l'égalité, puisque les résistances passives, quoique très-faibles, ne sont cependant pas nulles. Le liquide le plus avantageux est l'eau, qui donne

(467) $$l < \sqrt{45} = 6,7.$$

Nous avons employé $l = 3$, et, avec ce nombre, on peut, avant de brûler le fil, verser de l'eau jusqu'à ce que la surface soit plane ou même nettement convexe auprès du bord de la lame; cette surcharge n'empêche pas le mouvement d'être rapide; 4 millimètres à $4^{mm},5$ est encore très-admissible. Avec le mercure employé dans cette expérience ou dans la première expérience du n° 177, on obtient des forces assez considérables; mais la valeur 4,7 de l, qui donne l'équilibre, est moindre que pour l'eau. Ce même liquide nous a servi dans une expérience différente dont voici la description :

Sur un plan horizontal on verse du mercure de manière à obtenir une large goutte aplatie ayant, par exemple, 15 à 20 millimètres de diamètre; puis on applique verticalement contre le flanc convexe de cette goutte une lame de laiton amalgamée de 3 millimètres à $3^{mm},5$ de hauteur, ayant $0^{mm},1$ pour épaisseur et 10 à 12 pour longueur; le mercure change de forme et s'applique partout contre la face amalgamée de cette lame. Lorsque l'organe mécanique qui la maintient en place vient à l'abandonner brusquement

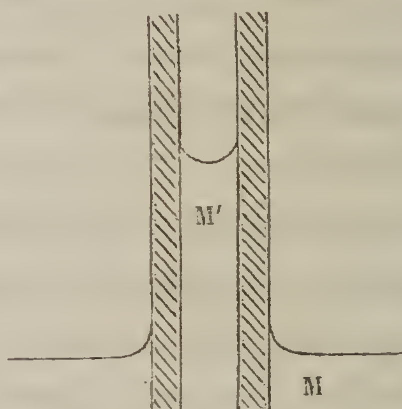
et sans impulsion, on la voit aussitôt monter sur la goutte et s'arrêter là où la surface est plane ou presque plane. Il faut éviter l'emploi du mercure impur qui s'arrondit mal.

Avant la vérification, ce nouveau fait a été prévu par la considération du travail dû à la diminution de surface et aussi par l'examen des forces de contraction et des poussées.

Attractions et répulsions apparentes.

226. Les phénomènes capillaires sont très-nombreux et très-variés, il est impossible de les expliquer tous ici. Les exemples qui précèdent suffisent pour que, après les avoir lus, on applique facilement ma théorie à chacun d'eux. Je considérerai cependant encore l'attraction apparente de deux lames métalliques amalgamées verticales et parallèles; je les suppose placées dans le vide. Pour une molécule de

Fig. 35.



mercure quelconque M (*fig.* 35), il y a équilibre entre la pression $p = h_1 \Delta$ augmentée de l'attraction au contact A et la force expansive e due à la chaleur, de sorte qu'on a

$$(468) \qquad p = e - A.$$

Un accroissement de pression diminue le volume et fait croître e, ce qui rétablit l'équilibre; une diminution agit en sens contraire; A varie d'ailleurs en même temps un peu. En hydrostatique on a rarement des pressions négatives; mais, dans la mécanique moléculaire, il n'en est pas de même : par exemple, une molécule M', située entre les deux lames plus haut que le niveau extérieur, supporte

une pression négative, c'est-à-dire que la force e s'y trouve inférieure à A, ce qui tient à la pression capillaire normale de dedans en dehors existant sur toute la surface du ménisque. Il résulte de là une tendance des lames à se rapprocher; chaque lame est tirée par le liquide qui y adhère avec une force dont la valeur, dans le cas des ménisques négligeables, est

$$\frac{1}{2} h^2 \Delta \tag{469}$$

par unité de longueur prise dans le sens horizontal. Si l'une des deux lames est fixe, la force $\frac{2f^2\Delta^3}{d^2}$, nécessaire pour empêcher l'autre lame, supposée très-voisine, de se rapprocher, est *proportionnelle au carré de l'inverse de la distance d.*

Lorsque les angles de raccordement ne sont pas nuls comme dans cet exemple, il est indispensable de tenir compte des forces contractiles. Laplace ignorait leur existence; l'application de son théorème vient de fournir un résultat exact, parce qu'ici les quantités omises disparaissent. Mais cela n'arrive pas toujours, et dans certains cas ce théorème conduit au mouvement perpétuel; plus tard, ce sujet sera traité en détail.

Diffusion.

227. Lorsque deux liquides ou deux gaz sont en contact, leur différence de densité tend à empêcher le mélange; elle tend aussi à les séparer s'ils ont été d'avance mêlés par des moyens mécaniques. Mais cette cause bien connue est rarement seule en jeu dans ces circonstances, et l'étude des forces de réunion peut éclaircir ce qu'il y a d'obscur dans les phénomènes observés. Désignons par F, F_1, F' les forces de réunion du premier fluide avec lui-même, du second fluide avec lui-même, du premier fluide avec le second, et considérons d'abord ce qui se passe dans l'intérieur de la masse totale.

Si l'on conçoit que la surface commune s'accroisse de ω, un travail de réunion $2F'\omega$ sera produit. En même temps la surface totale de chacun des deux fluides croîtra aussi de ω, ce qui exige un travail de séparation $(F+F_1)\omega$. Ainsi un travail

$$(2F' - F - F_1)\omega \tag{470}$$

sera accompli, et sa valeur sera positive si la condition

$$2F' > F + F_1 \tag{471}$$

est remplie. Comme (en l'absence de force vive) il ne peut exister de travail sans force, il est certain que, *dans ce cas*, le mélange s'effectuera de lui-même en produisant une quantité de chaleur équivalente au travail opéré, et l'on est en droit d'affirmer que :

La diffusion a lieu toutes les fois que la force de réunion des deux fluides l'un avec l'autre surpasse la moyenne arithmétique entre leurs forces de réunion respectives.

Du moins elle tend à se produire, et la différence de densité est la seule cause qui pourrait l'empêcher.

Tant qu'une parcelle de l'un des fluides possède des dimensions beaucoup supérieures au rayon ε de la sphère d'attraction sensible, son expansion dans l'autre fluide continue, puisque les forces de réunion demeurent les mêmes; mais, pour des dimensions moindres, ces forces varient suivant des lois encore inconnues, et l'on ne peut dire jusqu'à quel moment la condition (471) subsiste. Toutefois, en s'arrêtant à ε, on obtient facilement une limite inférieure de la quantité de chaleur qui accompagne la diffusion. Elle est très-notable dans certains cas, et il en résulte qu'une variation de température ne peut servir à prouver l'existence d'une *combinaison chimique*.

Les deux fluides peuvent occuper d'abord des compartiments distincts séparés par une cloison poreuse dans l'intérieur de laquelle les parois des cellules peuvent être mouillées d'avance par le premier fluide ou par le second, ou bien être incapables de se laisser mouiller par l'un

d'eux; les notions nouvelles appliquées à ces divers cas paraissent devoir conduire à l'explication des phénomènes d'endosmose.

Quand la ténuité finale est produite, la forme des parcelles et les valeurs des forces de réunion devenant tout à fait inconnues, on ne peut dire si les deux fluides ont une tendance égale à venir former la surface libre du mélange. Il est à craindre que dans certains cas, et nous en avons observé au moins un exemple, l'eau de savon, F et F_1 n'ayant pas la même valeur, l'un des fluides, qui peut être remplacé par un solide très-ténu, se porte principalement à la surface libre, alors même qu'il serait beaucoup moins abondant. Comme on ne peut déterminer les forces de réunion qu'en s'appuyant sur ce qu'elles égalent les forces de contraction qui dépendent de l'état de la surface, on voit que les observations faites sur une substance même légèrement impure peuvent quelquefois fournir des nombres très-inexacts, et que l'étude des lois des forces de réunion exige de grands soins. En ajoutant à l'eau $\frac{1}{5000}$ de son poids de savon, on voit sa force de réunion réduite de moitié si on la détermine par les moyens statiques; elle se montre la même que celle de l'eau pure, au contraire, si on la détermine par l'écoulement (n° 199).

Lorsque l'inégalité (471) est remplacée par l'équation

$$(472) \qquad 2F' = F + F_1,$$

il ne reste point de force autre que la différence de densité.

Enfin, si l'on a

$$(473) \qquad 2F' < F + F_1,$$

les fluides tendent à se séparer avec élévation de température lorsqu'ils ont été d'avance mélangés par des moyens mécaniques qui, dans ce cas, ont causé un refroidissement, abstraction faite de la chaleur correspondant au travail externe. Ici F' peut être moindre que F et que F_1, mais il peut arriver aussi que F' surpasse F ou F_1. Alors, quoique

la diffusion soit impossible, l'un des deux fluides peut quelquefois pénétrer dans l'autre avec production d'un travail positif; en voici un exemple :

Supposons deux gouttes très-petites de rayons R et R_1 d'abord séparées, puis pénétrant la seconde dans la première. La surface $4\pi R_1^2$ de la seconde demeure invariable, et sa réunion avec le liquide de la première donne un travail $8\pi R_1^2 F'$. La première ne change pas de volume, et prend par conséquent un rayon $\sqrt[3]{R_1^3 + R^3}$. Sa surface croît de $4\pi\left[(R_1^3 + R^3)^{\frac{2}{3}} + R_1^2 - R^2\right]$, ce qui occasionne une dépense de travail égale à cet accroissement multiplié par F. Le travail final a donc pour valeur

$$(474) \qquad 8\pi R_1^2 F' - 4\pi F\left[(R_1^3 + R^3)^{\frac{2}{3}} + R_1^2 - R^2\right],$$

et il est positif quand a lieu l'inégalité

$$(475) \qquad 2R_1^2 F' > \left[(R_1^3 + R^3)^{\frac{2}{3}} + R_1^2 - R^2\right].$$

Si $R_1 = R$, il reste

$$(476) \qquad F' > \frac{F}{\sqrt[3]{2}}.$$

Cette condition est remplie lorsque F' surpasse F; toutefois il ne faut pas perdre de vue que le travail *total* peut être positif sans qu'il en soit ainsi pour le travail élémentaire sans cesse pendant que le phénomène se produit. Au début se présente d'ailleurs un autre obstacle depuis longtemps indiqué par M. Plateau et d'autres observateurs : quand deux sphères liquides ou gazeuses s'avancent l'une vers l'autre jusqu'à se choquer, on les voit souvent ne pas crever, même alors que leur nature chimique ne diffère nullement; elles se déforment et se repoussent comme des corps élastiques. Lorsqu'elles ne sont plus séparées que par une mince couche du fluide qui les entoure, l'adhérence de ce fluide aux deux sphères, dans certains cas, rend considérables les frottements de ses molécules, et cela suffit pour empêcher la réunion. Quant à l'élasticité, elle s'ex-

plique par la tendance à la forme sphérique due à la force contractile des couches superficielles.

La diffusion d'un fluide et en particulier d'un liquide ne s'effectue pas toujours dans un autre fluide ; elle peut se faire à la surface d'un liquide ou d'un solide, quelquefois même en surmontant la pesanteur. Prenons pour exemple un solide dont la surface horizontale est à une hauteur h au-dessus de celle du liquide, un tube amorcé allant de l'une de ces surfaces à l'autre. Si l'on suppose que le liquide s'avance sur le solide et couvre une étendue ω d'une couche ayant pour épaisseur e, un travail $2(F'-F)\omega$ sera produit, F désignant la force de réunion du liquide et F′ celle du liquide avec le solide. Le travail contraire dû à la pesanteur a pour expression $eh\omega\Delta$; la dissémination s'opérera donc si

(477) $$2(F'-F)\omega > eh\omega\Delta,$$

ou si l'on a

(478) $$he < \frac{2(F'-F)}{\Delta}.$$

La hauteur de l'élévation possible sera d'autant plus grande que la différence des forces de réunion F′ et F sera plus considérable. Elle dépendra en outre de e et croîtra quand le liquide, manquant de viscosité, pourra s'étendre en couche plus mince. On peut facilement faire monter de la sorte du naphte sur du verre à plus de 8 millimètres.

Un éminent chimiste, M. Chevreul, a constaté qu'un liquide qui mouille un solide peut quelquefois être déplacé par un autre liquide ; c'est ce qui arrive, par exemple, si l'on met en contact avec l'eau du kaolin imbibé d'huile ou en contact avec l'huile de la céruse imbibée d'eau. Ce genre de phénomènes s'explique encore par les forces de réunion.

Au lieu de poussière, considérons pour plus de facilité une lame solide de surface S mouillée d'un liquide de force de réunion F et avec lequel sa force de réunion est F′. Supposons-la plongée dans un autre liquide de force de

réunion F_1 et qui a d'ailleurs F'_1 pour force de réunion avec la lame et F'_2 pour force de réunion avec le premier liquide. Concevons que ce premier liquide soit déplacé et évaluons les travaux perdus et gagnés.

La lame du premier liquide d'épaisseur très-faible et de surface totale $2S$ *se sépare* du solide dans une étendue S et du second liquide dans une même étendue; cela exige une dépense de travail

(479) $$2(F' + F'_2)S.$$

En même temps, si l'on a (335) et (473) la relation $F + F_1 > 2F'_2$, elle prend à peu près la forme d'une sphère de surface négligeable, ce qui fait gagner un travail

(480) $$2FS.$$

Enfin, la réunion de la lame avec le second liquide, dont la surface ne change pas sensiblement, donne un travail

(481) $$2F'_1 S.$$

Le déplacement effectif a lieu si le travail produit l'emporte sur le travail dépensé, c'est-à-dire lorsque se trouve satisfaite la relation

(482) $$F + F'_1 > F' + F'_2.$$

L'application aux corps poreux ou réduits en poudre est évidente. Toutefois, dans certains phénomènes, les attractions aux distances comprises entre o et ε' jouent le principal rôle, surtout à cause du partage des liquides en parties d'épaisseur beaucoup moindre que ε; il faudrait alors considérer les forces de réunion dues à ces attractions, mais nos études ne sont point à beaucoup près assez avancées pour qu'on puisse aller jusque-là.

Les forces de réunion fournissent l'explication d'un grand nombre de faits fort difficiles à comprendre sans elles; leur utilité se fait surtout sentir pour les liquides. Leur effet n'est pourtant pas, à beaucoup près, toujours négligeable pour les gaz dont la diffusion a été l'objet de travaux

remarquables; il se montre encore dans les mouvements des corpuscules solides en suspension dans l'air. L'atmosphère comprimée qui les environne jusqu'à une faible distance joue, par rapport à l'air ordinaire, le rôle d'un fluide différent et produit les attractions apparentes qu'on observe lorsque ces corpuscules se rapprochent les uns des autres ou des solides fixes. Il est à craindre qu'on ait quelquefois attribué à l'électricité ou au magnétisme certains phénomènes de ce genre.

228. L'étude des lois suivant lesquelles se combinent les corps simples a depuis longtemps fait admettre pour chacun d'eux un équivalent chimique que l'on a démontré plus tard être en rapport simple avec la densité à l'état gazeux parfait, la capacité vraie et plusieurs autres quantités dont l'étude offre une grande importance. Quoiqu'il soit véritablement utile de procéder à une seconde approximation au moyen d'une bonne balance appropriée à cet usage et de substances pures plus nombreuses, l'exactitude sur laquelle nous pouvons compter dès aujourd'hui pour les forces de réunion ne laisse subsister aucun doute sur la *proportionnalité qui existe entre ces nouvelles quantités relatives aux corps simples et les inverses des équivalents*. Elles offrent sur celles qu'on a considérées jusqu'ici l'avantage d'être *complétement déterminées et souvent faciles à obtenir avec une grande précision*. L'exemple du soufre et les travaux de plusieurs chimistes éminents suffisent pour faire voir l'incertitude qui porte sur la densité à l'état gazeux parfait; les capacités vraies sont quelquefois difficiles à dégager des capacités effectives; enfin les combinaisons chimiques font souvent hésiter entre plusieurs nombres en rapports simples.

Pour ces raisons, je pense que les inverses des forces de réunion des corps simples ou plutôt des quantités proportionnelles à ces inverses obtenues en adoptant l'unité pour l'hydrogène, remplaceront un jour, et *sans laisser place à aucune ambiguïté*, les équivalents en usage, dont un très-

petit nombre seulement serait changé. Par exemple, le phosphore, dont la densité à l'état liquide et à la température de 46 degrés est 1,750, nous a fourni des gouttes pesant 52,25; elles sortaient d'un tube de verre non mouillé ayant 2,25 de diamètre intérieur. La comparaison avec les résultats (n° 213) obtenus pour la benzine donne

$$f = 2,745.$$

La valeur correspondante de l'équivalent est $\frac{2669}{2745} = 9,723$.

Si l'on remarque que nous en sommes encore à la première approximation et si l'on applique la loi de Proust, on sera conduit à prendre 10 au lieu du nombre 31 actuellement adopté. Je laisse aux chimistes à décider si l'on peut admettre sur ce dernier chiffre une erreur de $\frac{1}{31}$, si l'on peut considérer comme probable que la densité de vapeur connue se détriplera à une haute température, et enfin si les formules gagneraient en vraisemblance par cette modification. J'ajoute cependant que la force de réunion du chlorure de phosphore conduit à la même conséquence.

Quant aux corps composés purs, il sera possible, dans certains cas, d'utiliser leur force de réunion pour contrôler les résultats de leur analyse centésimale et la nouvelle branche de la Physique me semble appelée à rendre de fréquents services dans les questions qui touchent à la nature intime des corps.

Jusqu'ici, j'ai supposé négligeable le travail interne correspondant à la diminution de densité dans la couche superficielle; dans la seconde approximation, je l'étudierai théoriquement et par expériences, ainsi que les autres quantités relatives à cette couche. J'appliquerai la théorie mécanique de la chaleur à la recherche des lois qui régissent ces quantités, au nombre desquelles se trouve la chaleur spécifique moyenne, qui est moindre qu'en pleine matière et qui dépend de la température et de la pression.

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS ;

Par M. BERTHELOT.

J'ai entrepris une suite d'expériences pour éclaircir la constitution des combinaisons caractéristiques auxquelles l'acétylène donne naissance en réagissant sur les solutions métalliques.

Ces combinaisons constituent les types d'une nouvelle classe de radicaux métalliques composés, savoir :

Le cuprosacétyle, l'argentacétyle, l'argentallyle, le mercuracétyle, le chromosacétyle, l'aurosacétyle, les acétylures de sodium, de potassium, de magnésium, etc.

I. *Cuprosacétyle.*

Commençons par les combinaisons cuivreuses : elles s'obtiennent en faisant agir l'acétylène sur les sels cuivreux, en solution neutre ou alcaline. Elles dérivent d'un radical particulier, représenté par la formule

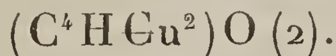


$$C^4H\,\text{Ꞓu}^2 \ (1),$$

et que je désignerai sous le nom de *cuprosacétyle*.

J'ai préparé l'oxyde, le chlorure, le bromure, l'iodure, le sulfure, le sulfite de cuprosacétyle, etc. ; je vais décrire ces divers composés.

1. L'*oxyde de cuprosacétyle* répond à la formule



$$(C^4H\,\text{Ꞓu}^2)O \ (2).$$

Il se prépare en précipitant par l'acétylène une solution

---

(1) $\text{Ꞓu} = 63{,}4$.

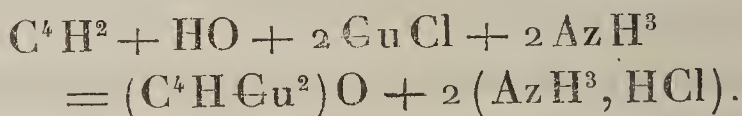
(2) Ou, si l'on préfère, $(C^4H\,\text{Ꞓu}^2)^2O^2$.

ammoniacale de chlorure cuivreux; le précipité retient d'abord du chlore. On lave ce précipité par décantation, et à plusieurs reprises, avec de grandes quantités d'ammoniaque en solution concentrée, jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de chlore. On achève alors les lavages avec de l'eau distillée. Toutes ces opérations doivent être exécutées à la température ordinaire.

On peut atteindre le même résultat plus rapidement, en redissolvant le précipité primitif, légèrement lavé, dans l'acide chlorhydrique froid, et en versant la solution dans l'ammoniaque caustique. On poursuit les lavages comme ci-dessus.

L'oxyde de cuprosacétyle s'obtient également lorsqu'on fait agir un grand excès d'ammoniaque sur tous les sels de ce radical, qui seront décrits ultérieurement.

La formation de cet oxyde par l'acétylène, en se bornant aux résultats définitifs, peut être exprimée par l'équation suivante :



$$C^4H^2 + HO + 2\,\mathrm{Cu}Cl + 2\,AzH^3 \\ = (C^4H\,\mathrm{Cu}^2)O + 2\,(AzH^3, HCl).$$

L'oxyde de cuprosacétyle est un précipité floconneux, amorphe, d'un rouge brunâtre, dont la teinte est plus terne que celle du précipité formé tout d'abord dans la solution cuivreuse par l'acétylène. Desséché à une douce chaleur, il constitue une poudre d'un brun marron, qui détone par un choc violent, ou sous l'influence d'une température supérieure à 120 degrés.

L'acide chlorhydrique froid le dissout, en formant une liqueur presque incolore; cette liqueur portée à l'ébullition dégage de l'acétylène, en régénérant le chlorure cuivreux :



$$(C^4H\,\mathrm{Cu}^2)O + 2\,HCl = C^4H^2 + HO + 2\,\mathrm{Cu}^2Cl.$$

Mais l'acétylène n'est expulsé entièrement que par une ébullition très-prolongée. Encore la liqueur en retient-elle toujours quelque trace, comme on peut le vérifier en y

ajoutant de l'ammoniaque, ce qui régénère le précipité rouge.

L'acide chlorhydrique décompose de la même manière les divers sels qui vont suivre.

Les dissolutions acides ne deviennent incolores que si l'on opère avec un sel de cuprosacétyle préparé récemment et par le moyen de l'acétylène pur. Au contraire le précipité formé directement dans les sels cuivreux par l'acétylène d'origine pyrogénée retient toujours un peu de charbon et de produits goudronneux, entraînés pendant la préparation de ce gaz, et qui se séparent au moment où l'on fait agir l'acide chlorhydrique. Ce n'est pas tout : même le précipité formé par l'acétylène déjà purifié ne se dissout point sans résidu dans l'acide chlorhydrique, s'il est préparé depuis quelque temps. En effet, ce précipité s'altère rapidement sous l'influence de l'air : l'acétylène est brûlé lentement, en laissant un résidu humoïde, lequel demeure non dissous lorsque l'on fait agir l'acide chlorhydrique. J'ai observé la formation de cette substance humoïde, non-seulement avec l'acétylène préparé au moyen de la vapeur d'éther, mais aussi avec l'acétylène obtenu par la réaction directe du carbone sur l'hydrogène. J'ai cru utile de signaler ces diverses circonstances à l'attention des personnes qui voudront reproduire mes expériences.

Mais revenons à l'oxyde de cuprosacétyle. L'acide nitrique le détruit en l'oxydant. Si l'oxyde est sec, il fait explosion au contact de cet acide et laisse un dépôt de charbon. L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ne l'attaque, même à l'ébullition, qu'avec lenteur et difficulté.

L'acide sulfureux en solution aqueuse, l'acide acétique, même monohydraté, n'exercent pas sur cet oxyde une action mieux caractérisée.

On voit qu'il existe une différence marquée entre l'action des hydracides et celle des oxacides sur l'oxyde de cuprosacétyle. Cette différence est analogue à celle que l'on observe

dans l'action comparée des mêmes acides sur le protoxyde de cuivre; elle tient probablement à ce que l'acide chlorhydrique agit d'abord sur l'oxyde de cuprosacétyle, en formant aisément un chlorure de ce radical, ultérieurement destructible par le même acide; tandis que les oxacides se combinent beaucoup plus difficilement, soit avec l'oxyde de cuprosacétyle, soit avec le protoxyde de cuivre résultant de sa décomposition.

La réaction du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'oxyde de cuprosacétyle est comparable à celle de l'acide chlorhydrique, mais infiniment plus lente. Elle détruit cet oxyde à l'ébullition, avec élimination d'ammoniaque.

2. Le *chlorure de cuprosacétyle* peut être obtenu en faisant agir bulle à bulle et à froid l'acétylène sur le chlorure cuivreux dissous dans le chlorure de potassium. Le gaz est absorbé; la liqueur devient jaune orangé; puis elle laisse déposer un précipité jaune cristallin (*chlorure double de cuprosacétyle et de potassium*). On lave ce précipité par décantation, avec une solution froide et saturée de chlorure de potassium : il devient bientôt orangé, pourpre, puis rouge foncé. Quand le liquide employé au lavage (solution de chlorure de potassium) ne renferme plus de chlorure cuivreux, on termine le lavage avec l'eau distillée, jusqu'à ce que la dernière liqueur soit exempte de chlore.

Le chlorure de cuprosacétyle est insoluble, d'un rouge plus foncé que l'oxyde de cuprosacétyle. L'ammoniaque le décompose, en formant de l'oxyde de cuprosacétyle; l'acide chlorhydrique bouillant le détruit, en régénérant de l'acétylène; l'acide nitrique, en reproduisant de l'acide chlorhydrique, etc.

La formation du chlorure de cuprosacétyle s'opère, comme on l'a vu, dans une liqueur chimiquement neutre : ce mode de formation est très-intéressant, parce que l'acétylène, dans les circonstances qui viennent d'être décrites, agit sur la liqueur précipitante en séparant du chlorure

cuprosopotassique une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

L'apparition du chlorure de cuprosacétyle lui-même est précédée par celle d'un chlorure double, jaune et cristallisé. Mais on ne réussit à obtenir ce dernier sans mélange que si l'on fait arriver bulle à bulle l'acétylène dans la liqueur cuivreuse. Pour peu que le gaz soit en excès, le corps pourpre signalé plus haut prend naissance : c'est probablement un composé intermédiaire. Quand on introduit le chlorure cuprosopotassique dans une éprouvette remplie d'acétylène, le chlorure pourpre apparaît également et recouvre la surface du sel jaune formé par le potassium et le cuprosacétyle.

Voici une dernière observation :

Dans la préparation du chlorure de cuprosacétyle, les lavages doivent être faits avec une solution très-concentrée de chlorure de potassium, sous peine de précipiter le chlorure cuivreux contenu dans l'eau mère, lequel viendrait salir le chlorure acétylométallique. C'est seulement après l'élimination complète de l'eau mère primitive et son remplacement par un liquide exempt de chlorure cuivreux, que l'on peut éliminer à son tour le chlorure de potassium, à l'aide de l'eau distillée.

Ces remarques, relatives à la formation initiale d'un sel double et aux conditions des lavages, s'appliquent également au bromure et à l'iodure de cuprosacétyle.

Le chlorure cuivreux dissous dans le chlorhydrate d'ammoniaque donne lieu, d'abord à un *chlorure double de cuprosacétyle et d'ammonium* cristallisé, dont la nuance est plus foncée que celle du sel potassique correspondant. Ce chlorure double se décompose plus rapidement encore que le chlorure de cuprosacétyle et de potassium. Lavé avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, jusqu'à élimination des sels cuivreux solubles, puis avec l'eau distillée, il laisse comme dernier produit le chlorure de cuprosacétyle.

3. L'*oxychlorure de cuprosacétyle* peut être obtenu en précipitant par l'acétylène la liqueur qui résulte de la saturation du chlorure cuivreux acide par un léger excès d'ammoniaque. On lave le précipité avec l'eau distillée.

Le corps désigné sous le nom d'*acétylure cuivreux*, et qui sert d'intermédiaire dans la purification de l'acétylène, est constitué surtout par l'oxychlorure de cuprosacétyle. Les faits précédents expliquent comment ce précipité, dans les premiers moments, peut contenir du chlore et même de l'ammoniaque, et comment ces substances peuvent être éliminées par des lavages prolongés.

4. Le *bromure de cuprosacétyle* se prépare au moyen de l'acétylène et du bromure cuivreux, dissous dans le bromure de potassium. Il se forme d'abord un *bromure double de cuprosacétyle et de potassium,* rouge marron : en même temps la liqueur absorbe 1 ou 2 volumes d'acétylène. Puis l'absorption s'arrête; sans doute en raison de l'action décomposante que tendent à exercer sur le nouveau corps les produits de la transformation du bromure cuprosopotassique. En effet, une semblable réaction met en liberté de l'acide bromhydrique, le cuivre du sel cuivreux venant remplacer la moitié de l'hydrogène du carbure.

Le bromure de cuprosacétyle et de potassium, lavé par décantation avec une solution saturée de bromure de potassium, se change en bromure de cuprosacétyle d'un brun noirâtre. Le lavage est extrêmement long. Quand la liqueur est exempte de sel cuivreux, on prolonge encore le lavage avec le bromure de potassium, puis on termine avec l'eau distillée.

5. En traitant l'acétylène par le bromure cuprosopotassique additionné d'ammoniaque, ou bien encore en faisant agir l'ammoniaque sur le bromure de cuprosacétyle, on obtient l'*oxybromure de cuprosacétyle,* précipité d'un rouge foncé, semblable à l'oxychlorure.

6. L'*iodure de cuprosacétyle* est un magnifique composé

rouge vermillon, beaucoup plus stable que les précédents, et qui s'obtient d'une manière analogue, c'est-à-dire au moyen de l'acétylène et de l'iodure cuivreux, dissous dans l'iodure de potassium. On lave le sel double qui se sépare, d'abord avec une solution saturée d'iodure de potassium, puis avec l'eau distillée, etc.

L'aspect de l'iodure de cuprosacétyle est celui de l'iodure de mercure, dont il se distingue aisément par son insolubilité dans l'iodure de potassium. L'acide chlorhydrique bouillant le change en acétylène. L'ammoniaque l'attaque difficilement.

Sa formation est également précédée par celle d'un *iodure double de cuprosacétyle et de potassium*, jaune orangé.

J'ai encore obtenu un *oxyiodure* rouge brique, par l'action de l'acétylène sur l'iodure cuprosopotassique ammoniacal.

7. Le cyanure cuprosopotassique en dissolution, pur ou additionné d'ammoniaque, n'absorbe pas sensiblement l'acétylène et n'en est pas précipité. Mais on obtient un *oxycyanure de cuprosacétyle*, jaune châtain, en faisant agir l'acétylène sur le cyanure cuivreux dissous dans l'ammoniaque.

8. Le *sulfite de cuprosacétyle* est rouge brique; il se prépare au moyen du sulfite double cuproso-ammonique, additionné d'une petite quantité d'ammoniaque.

Ce sel est décomposé par l'acide chlorhydrique, avec régénération d'acétylène. L'acide nitrique l'oxyde, en produisant de l'acide sulfurique.

Le sulfite de cuprosacétyle n'a pas pris naissance en faisant digérer pendant une heure l'oxyde de cuprosacétyle avec une solution aqueuse d'acide sulfureux.

9. Le *sulfure de cuprosacétyle* peut être obtenu en agitant l'oxyde avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, en excès, et en faisant digérer à froid. Il y a d'abord at-

taque : la masse noircit; un peu d'acétylène et de sulfure cuivreux prennent naissance; puis l'action s'arrête.

Le sulfure de cuprosacétyle ainsi préparé est mêlé de sulfure cuivreux. Traité par l'acide chlorhydrique bouillant, il dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'acétylène.

Tels sont les composés que j'ai obtenus par la réaction de l'acétylène sur les sels cuivreux. Leur composition donne lieu à diverses observations sur lesquelles je reviendrai; quant à présent, je me bornerai à remarquer le parallélisme exact qui existe entre les sels cuivreux et les sels de cuprosacétyle. Dans un cas comme dans l'autre, on obtient un oxyde, un chlorure, un bromure, un iodure simple; un chlorure double, un bromure double, un iodure double. Parmi les sels à oxacides, le sulfite est le seul qui ait pu être obtenu avec quelque netteté, soit dans le cas des sels cuivreux, soit dans le cas des sels de cuprosacétyle. On observe donc ici cette même similitude qui a été si souvent signalée entre les sels des radicaux métalliques composés et ceux des métaux simples qui y sont renfermés. Nous retrouverons tout à l'heure le même parallélisme dans les combinaisons du radical argentacétyle.

II. *Cuprosallyle.*

Après avoir exécuté les expériences qui précèdent sur l'acétylène, les analogies m'ont conduit à faire quelques essais sur l'allylène, C^6H^4, l'homologue le plus prochain de l'acétylène. Je n'avais à ma disposition que fort peu de ce gaz; aussi je me bornerai à de brèves indications.

1. L'allylène est absorbé très-abondamment par le chlorure cuprosopotassique; la liqueur jaunit, puis elle dépose un précipité cristallin, jaune clair. Ce précipité, lavé par décantation avec une solution de chlorure de potassium, puis avec l'eau distillée, retient une proportion notable de chlore; ce qui indique l'existence d'un *chlorure de cuprosallyle.*

Il est moins stable que le chlorure de cuprosacétyle. En effet, si l'on ajoute à la solution de chlorure cuprosopotassique un peu d'ammoniaque, le précipité jaune que l'allylène y produit est exempt de chlore et paraît identique avec l'allylénure cuivreux ordinaire.

2. L'iodure cuivreux dissous dans l'iodure de potassium donne lieu à une réaction pareille, et finalement à un corps jaune renfermant de l'iode (*iodure de cuprosallyle?*).

Avec l'iodure cuprosopotassique additionné d'ammoniaque, on voit apparaître un précipité vert-pomme, qui se change rapidement en un corps jaune, analogue aux précédents. Mais ce corps, bien lavé, ne retient pas d'iode : c'est sans doute l'allylénure cuivreux ordinaire.

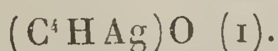
Enfin, j'ai vérifié que ce dernier, obtenu au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal, ne retient pas de chlore.

On voit que les dérivés cuprosallyliques sont moins stables que les dérivés correspondants de l'acétylène.

III. *Argentacétyle.*

Les combinaisons argentiques de l'acétylène dérivent d'un radical spécial, C^4HAg^2, que j'appellerai *argentacétyle*.

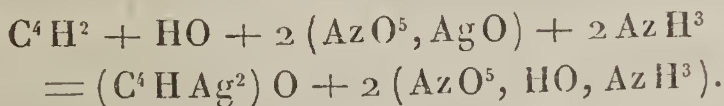
1. L'*oxyde d'argentacétyle*, répond à la formule



$$(C^4HAg)O \quad (1).$$

Ce corps se forme lorsqu'on fait passer l'acétylène à travers le nitrate d'argent ammoniacal, ou bien encore à travers la plupart des oxysels d'argent dissous dans une grande quantité d'ammoniaque. On le lave avec de l'ammoniaque, puis avec de l'eau distillée, etc.

Sa formation répond en définitive à l'équation suivante :



$$C^4H^2 + HO + 2(AzO^5, AgO) + 2AzH^3 = (C^4HAg^2)O + 2(AzO^5, HO, AzH^3).$$

(1) Ou $(C^4HAg^2)^2O^2$.

M. Max Berend a déjà signalé la présence des éléments de l'oxyde d'argent dans cette substance.

C'est le composé désigné jusqu'ici sous le nom d'*acétylure d'argent*.

Il est blanc et amorphe, facilement altérable par la lumière. Desséché à une douce chaleur, il est extrêmement explosif. Traité par l'acide chlorhydrique concentré, il se dissout et dégage à l'ébullition de l'acétylène



$$(C^4HAg^2)O + 2HCl = C^4H^2 + HO + 2AgCl.$$

Le chlorure d'argent produit simultanément demeure dissous dans l'acide et s'en précipite par une addition d'eau. L'acide chlorhydrique exerce une action semblable sur tous les composés suivants.

2. Le *chlorure d'argentacétyle* répond à la formule



$$(C^4HAg^2)Cl.$$

Ce corps se prépare en faisant agir l'acétylène sur le chlorure d'argent, dissous dans un léger excès d'ammoniaque. On lave à l'eau distillée.

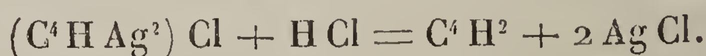
C'est un précipité blanc, caséeux, altérable par la lumière, analogue au chlorure d'argent, mais insoluble dans l'ammoniaque.

Sa formation répond à l'équation suivante :



$$C^4H^2 + 2AgCl + AzH^3 = (C^4HAg^2)Cl + (AzH^3HCl).$$

L'acide chlorhydrique bouillant en dégage l'acétylène

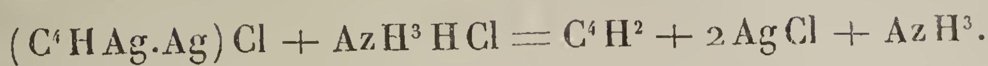


$$(C^4HAg^2)Cl + HCl = C^4H^2 + 2AgCl.$$

L'acide nitrique bouillant transforme le chlorure d'argentacétyle en chlorure d'argent, soluble dans l'ammoniaque. Dans cette réaction, le poids de l'argent qui demeure dissous dans l'acide, à l'état de nitrate d'argent, est égal au poids de l'argent qui se précipite sous forme de chlorure, dans la liqueur diluée après l'attaque.

Le chlorure d'argentacétyle, bouilli avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, se décompose

lentement, en reproduisant de l'acétylène et du chlorure d'argent :



$$(C^4HAg.Ag)Cl + AzH^3HCl = C^4H^2 + 2AgCl + AzH^3.$$

Le chlorure double d'argent et d'ammonium ne dissout pas sensiblement l'acétylène et n'en est pas précipité.

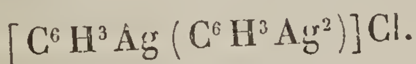
3. Le *sulfate d'argentacétyle* s'obtient au moyen du sulfate d'argent légèrement ammoniacal. C'est un précipité blanc, altérable par la lumière, etc. L'acide nitrique bouillant régénère l'acide sulfurique ; l'acide chlorhydrique reproduit l'acétylène.

4. Le *phosphate d'argentacétyle* est un précipité jaune caséeux, qui s'obtient au moyen du phosphate d'argent ammoniacal. On lave à l'eau distillée. La lumière le noircit rapidement. L'acide chlorhydrique le décompose, en formant de l'acétylène et du chlorure d'argent ; l'acide nitrique régénère l'acide phosphorique.

Le benzoate d'argent ammoniacal, traité par l'acétylène, a fourni un précipité jaune, qui a blanchi pendant les lavages, et s'est trouvé finalement constitué par l'oxyde d'argentacétyle.

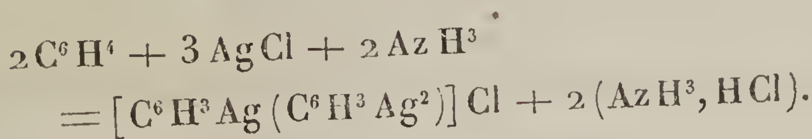
IV. *Argentallyle.*

1. On sait que l'allylène agit sur les sels d'argent dissous dans l'ammoniaque. En faisant passer un courant de ce gaz à travers le chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque, j'ai obtenu un *chlorure d'argentallyle*, sous la forme d'un précipité floconneux, blanc, et qui prend une teinte rosée sous l'influence de la lumière. Il répond à la formule



$$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl.$$

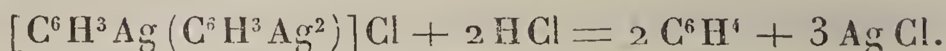
Il est formé en vertu de l'équation suivante :



$$2C^6H^4 + 3AgCl + 2AzH^3$$
$$= [C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl + 2(AzH^3, HCl).$$

L'acide chlorhydrique bouillant le décompose, en reproduisant de l'allylène et du chlorure d'argent.

L'acide chlorhydrique le change en allylène et chlorure d'argent :



$$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl + 2HCl = 2C^6H^4 + 3AgCl.$$

L'acide nitrique l'oxyde, en produisant du chlorure d'argent et du nitrate d'argent, en proportions relatives telles, que l'argent ainsi dissous, dans la liqueur diluée, étant précipité ensuite par l'acide chlorhydrique fournit une nouvelle proportion de chlorure double de la première.

La formule du chlorure d'argentallyle mérite quelque attention. Cette formule n'est pas analogue à celle de l'argentacétyle, car C^4HAg^2 répondrait à $C^6H^3Ag^2$; cependant elle rentre dans les mêmes analogies. Il suffit d'admettre, en effet, que dans la formule de l'argentallyle normal, $C^6H^3Ag^2$, 1 équivalent d'argent est remplacé par le radical lui-même



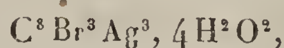
$$C^6H^3Ag.Ag\ldots C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2),$$

substitution tout à fait conforme à celle qui se présente dans l'étude de l'oxyde d'argent ammoniacal et des bases de Reiset :

	Premier oxyde.	Deuxième oxyde.
Argentammonium...	$(AzH^3.Ag)O$	$[AzH^3(AzH^3Ag)]O$,
Platinammonium...	$(AzH^3.Pt)O$	$[AzH^3(AzH^3Pt)]O$,
Argentacétyle.....	$(C^4HAg.Ag)O$	$[C^4HAg(C^4HAg^2)]O$ (1),
Argentallyle.......	$(C^6H^3Ag.Ag)O$	$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2]O$.

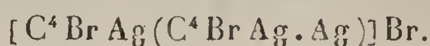
---

(1) Divers faits me portent à admettre l'existence de cet *oxyde d'argento-diacétyle* et de la série qui lui correspond. Ces faits se rapportent à la réaction exercée par un excès d'acétylène, et, dans certains cas, à la réaction d'un excès d'ammoniaque sur les sels argentiques, dont ce réactif tend à séparer de l'oxyde (ou du chlorure) d'argent. Je les trouve appuyés par l'analyse d'un composé obtenu par M. Max Berend,



$$C^8Br^3Ag^3, 4H^2O^2,$$

lequel me paraît devoir être représenté par la formule



$$[C^4BrAg(C^4BrAg.Ag)]Br.$$

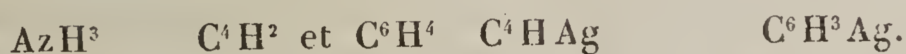
Le chlorure argentallylique précédent doit donc être désigné sous le nom de *chlorure d'argentodiallyle*.

2. Je n'ai pas réussi à isoler les oxydes d'argentallyle. On sait, d'après les analyses de M. Liebermann, que le précipité formé par l'allylène dans le nitrate d'argent ammoniacal répond à la formule C^6H^3Ag, c'est-à-dire qu'il possède une constitution bien différente de l'oxyde d'argentacétyle $(C^4HAg.Ag)O$. Il diffère de l'oxyde d'argentallyle $(C^6H^3Ag.Ag)O$ (1) par les éléments de l'oxyde d'argent, ces derniers éléments étant éliminés sous l'influence de l'ammoniaque, lors de la formation du précipité.

Cependant un oxyde d'argentallyle paraît exister pendant quelques instants sous la forme d'un précipité jaune, qui se produit d'abord dans la réaction de l'allylène sur le nitrate d'argent ammoniacal. Mais ce composé blanchit rapidement, dès qu'il est agité avec un excès de l'eau mère, en même temps qu'il prend la composition de l'argentallylène.

Tous ces faits sont faciles à comprendre, en se reportant à l'assimilation que j'établis à la fin du présent Mémoire entre l'ammoniaque et l'acétylène :

Type ammoniaque :



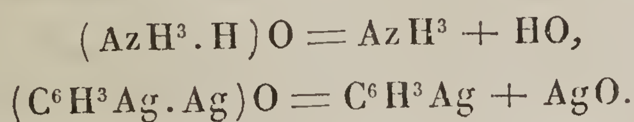
AzH^3 $\quad C^4H^2$ et C^6H^4 $\quad C^4HAg$ $\quad C^6H^3Ag.$

Type oxyde d'ammonium :



$(AzH^3.H)O$ $\quad (C^4HAg.Ag)O$ $\quad (C^6H^3Ag.Ag)O.$

L'oxyde d'argentallyle, moins stable que l'oxyde d'argentacétyle, et comparable à l'oxyde d'ammonium sous ce rapport, se dédoublerait en oxyde d'argent, comparable à l'eau, et argentallylène, comparable à l'ammoniaque :



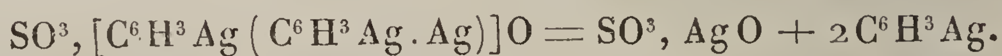
$$(AzH^3.H)O = AzH^3 + HO,$$
$$(C^6H^3Ag.Ag)O = C^6H^3Ag + AgO.$$

(1) Ou $[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag.Ag)]O$, dans la 2e série.

3. Si l'argentallylène est réellement comparable à l'ammoniaque, il doit pouvoir former des sels en réagissant sur certaines solutions métalliques. J'ai tenté quelques essais dans cette direction. En faisant digérer l'argentallylène avec une dissolution neutre aussi concentrée que possible de sulfate d'argent dans le sulfate d'ammoniaque, on voit le premier corps changer d'aspect et devenir grenu et cristallin. On lave le produit avec de grandes quantités d'eau, par décantation. Au bout de quelques lavages, il se change en partie en un sous-sel jaune cristallin, analogue au turbith minéral (1). On continue les lavages, jusqu'à ce que la liqueur obtenue en délayant le précipité dans l'eau et décantant presque immédiatement ne renferme plus que des traces à peine appréciables de sulfate, bien différentes de la quantité que fournirait le sulfate d'argent délayé dans l'eau dans les mêmes conditions. A ce moment le corps obtenu est constitué surtout par du *sulfate d'argentallyle*.

Mais ce corps est peu stable; digéré avec l'eau, il lui cède continuellement du sulfate d'argent. L'ammoniaque le décompose immédiatement, en reproduisant du sulfate d'argent et de l'argentallylène.

En admettant une composition analogue au chlorure, ces réactions s'expliquent aisément :



$$SO^3, [C^6H^3Ag(C^6H^3Ag.Ag)]O = SO^3, AgO + 2C^6H^3Ag.$$

La pureté de ce sel m'a paru trop incertaine pour rendre une analyse utile. Mais son existence même ne me semble pas douteuse.

4. L'argentallylène, mis en digestion avec le chlorure d'argent dissous dans le chlorhydrate d'ammoniaque, change également d'aspect. Mais le précipité qui subsiste se dis-

(1) Le sulfate d'argent pur n'est pas décomposé par les lavages ou la dilution.

sout complétement dans la solution concentrée de chlorhydrate employée à le laver, circonstance qui m'a empêché de l'étudier.

Elle s'explique, parce que l'argentallylène se dissout à froid dans une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, comme je m'en suis assuré. En étendant d'eau cette dernière dissolution, il se précipite du chlorure d'argent pnr.

La même réaction s'opère immédiatement, lorsqu'on fait bouillir l'argentallylène avec une solution de chlorhydrate d'ammonium ; il se change en allyllène, qui se dégage, et en chlorure d'argent, qui se dissout et que l'eau reprécipite,



$$C^6H^3Ag + AzH^3HCl = C^6H^4 + AgCl + AzH^3.$$

Je regarde comme probable que la décomposition précédente est précédée par la formation d'un chlorure d'argentallyle peu stable, d'après la décomposition analogue que le chlorure d'argentacétyle éprouve dans les mêmes circonstances.

Tous ces faits concourent à établir le parallélisme des réactions de l'allylène et de l'acétylène à l'égard des solutions métalliques. Seulement les oxydes, les chlorures, les sels, en un mot, des radicaux allylométalliques se dédoublent beaucoup plus aisément que les sels correspondants des radicaux acétylométalliques. Il se passe ici quelque chose d'analogue aux réactions des alcalis hydrogénés qui jouent le rôle de bases faibles, comparées aux réactions des alcalis énergiques.

V. *Mercuracétyle.*

L'*oxyde de mercuracétyle* s'obtient au moyen d'une solution d'iodure rouge de mercure dans l'iodure de potassium, additionnée d'ammoniaque en proportion convenable pour ne pas se troubler. Cette liqueur, introduite

dans un flacon rempli d'acétylène, absorbe peu à peu le gaz et se remplit d'un précipité blanc, chatoyant et cristallin, semblable au bimargarate de potasse. On lave ce précipité avec une solution concentrée d'iodure de potassium, afin d'éliminer les composés ammonimercuriques : il change ainsi d'aspect et se transforme en une poudre blanche extrêmement explosive, qui constitue le nouveau dérivé de l'acétylène.

VI. *Aurosacétyle.*

Les sels cuivreux, argentiques, mercuriques ne sont pas le seuls qui puissent réagir sur l'acétylène en formant des radicaux acétylométalliques; j'ai observé encore la même propriété avec divers autres sels, et spécialement avec les sels dérivés des protoxydes métalliques : tels sont, en particulier, les sels aureux et chromeux.

1. En effet, l'hyposulfite double de soude et d'or, mélangé d'ammoniaque et introduit dans un flacon rempli d'acétylène (en l'absence absolue du mercure), réagit peu à peu sur ce gaz : la liqueur se trouble bientôt et dépose des flocons jaunes très-abondants. Cependant l'action se ralentit rapidement; même au bout de plusieurs heures et de plusieurs jours, elle demeure très-incomplète, un grand excès d'acétylène et d'hyposulfite double subsistant en présence. Probablement il se forme quelque produit qui arrête la réaction, car l'acétylène excédant renouvelle son action sur un hyposulfite inaltéré; tandis que l'hyposulfite altéré n'agit plus que très-lentement sur un nouvel échantillon d'acétylène.

Le précipité recueilli, lavé et séché, détone au plus léger contact d'un corps dur, avec une forte explosion et une grande flamme; il laisse un mélange de charbon et d'or métallique. Je n'ai pas vérifié s'il contenait de l'azote. Je regarde ce composé comme un *oxyde d'aurosacétyle.*

2. L'allylène, mis en présence de l'hyposulfite de soude et d'or, dissous dans l'ammoniaque, ne réagit sur ce sel que beaucoup plus lentement que l'acétylène. Cependant, au bout de quelques jours, il forme un précipité analogue, quoique beaucoup moins abondant.

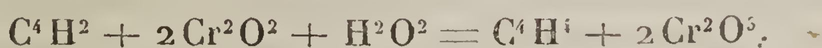
VII. *Chromosacétyle.*

1. Parmi les sels métalliques dont j'ai essayé la réaction sur l'acétylène, je signalerai encore le sulfate de protoxyde de chrome. On sait, d'après les recherches de M. Peligot, avec quelle avidité ce sel absorbe l'oxygène et le bioxyde d'azote. J'ai constaté que la liqueur bleue, obtenue en mêlant le sulfate de protoxyde de chrome, l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque, absorbe également l'acétylène en forte proportion. En même temps, cette liqueur se décolore presque complétement, en gardant seulement une teinte jaune rougeâtre. Si elle est concentrée, il y a formation immédiate d'un précipité rose violacé; si elle est étendue, elle demeure transparente.

Dans tous les cas, elle ne tarde pas à changer de nouveau de couleur et à prendre une teinte rosée, qui indique la suroxydation du chrome; un précipité se forme en même temps et un gaz se dégage : c'est de l'éthylène. Cette oxydation rapide est déterminée par la présence de l'acétylène; car la liqueur bleue primitive subsiste beaucoup plus longtemps intacte, dans les mêmes conditions.

En résumé, il paraît se former d'abord un *oxyde de chromosacétyle,* lequel décompose l'eau presque aussitôt, par affinité complexe, l'oxyde de chrome prenant l'oxygène, tandis que l'acétylène s'empare de l'hydrogène

Le résultat total de ces réactions peut être représenté par la formule suivante :

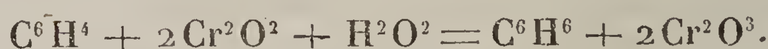


$$C^4H^2 + 2Cr^2O^2 + H^2O^2 = C^4H^4 + 2Cr^2O^3.$$

Le sel chromeux n'absorbe l'acétylène que s'il est en solution alcaline. Ce même sel n'agit ni sur l'oxyde de carbone ni sur l'éthylène. Son action sur l'acétylène est d'ailleurs spéciale; car les sulfates ferreux, manganeux, cobalteux, nickeleux, le chlorure stanneux et analogues, dissous dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, n'absorbent pas l'acétylène autrement que l'eau pure, du moins à la température ordinaire. Le carbonate de thallium, additionné d'ammoniaque, donne quelques indices de réaction.

Je pense cependant qu'il doit être possible d'obtenir des combinaisons acétyliques dérivées de ces divers oxydes métalliques, ainsi que des sels platineux, palladeux, uraneux, etc. Tant que cette propriété était limitée aux sels cuivreux et argentiques, elle pouvait sembler exceptionnelle, à un titre d'autant plus vraisemblable que plusieurs sels cuivreux et argentiques sont isomorphes. Mais les faits relatifs aux protoxydes d'or et de chrome et aux sels de mercure conduisent à généraliser la théorie.

2. L'analogie entre l'acétylène et l'allylène se poursuit à l'égard des protosels de chrome. En effet, l'allylène est absorbé, comme l'acétylène, par le sulfate chromeux dissous dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur ne tarde pas à changer de couleur; puis l'oxyde de chrome se suroxyde et se précipite, tandis qu'il se dégage du propylène



$$C^6H^4 + 2Cr^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6 + 2Cr^2O^3.$$

VIII. *Acétylures alcalins.*

Pour terminer l'exposition de cette série d'expériences, il me reste à parler de la réaction des métaux alcalins sur l'acétylène et sur l'allylène. En effet, j'ai pensé que les nouvelles combinaisons métalliques obtenues par la réaction du carbure d'hydrogène sur les solutions salines

pourraient également être préparées par la réaction directe des métaux alcalins eux-mêmes. Voici les faits que j'ai observés.

1. *Acétylures de sodium.* — On peut opérer la réaction de l'acétylène sur le sodium dans deux conditions bien différentes : à une douce chaleur, ou bien au rouge sombre.

1° A une douce chaleur. Dans une cloche courbe remplie d'acétylène, on introduit un petit fragment de sodium, avec les précautions indiquées par Gay-Lussac et Thenard dans leurs Recherches sur l'ammoniaque (1), et on chauffe doucement avec une lampe à alcool. Le sodium fond, se gonfle et se couvre d'une croûte brunâtre qui noircit sur les bords. En même temps, l'acétylène est absorbé rapidement. On cesse l'opération au bout de quelques minutes, avant que la totalité de l'acétylène ait disparu; la portion absorbée se trouve remplacée par un volume gazeux moitié moindre environ, et formé d'hydrogène, mélangé avec un peu d'éthylène et d'hydrure d'éthylène.

La réaction principale qui s'est produite ici répond à l'équation suivante :



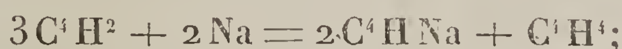
$$C^4H^2 + Na = C^4HNa + H.$$

Mais l'hydrogène naissant dégagé par cette réaction s'unit avec une petite portion de l'acétylène, pour constituer de l'éthylène



$$C^4H^2 + 2H = C^4H^4,$$

c'est-à-dire



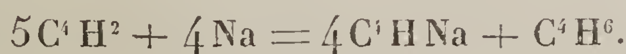
$$3C^4H^2 + 2Na = 2C^4HNa + C^4H^4;$$

et de l'hydrure d'éthylène



$$C^4H^2 + 2H^2 = C^4H^6,$$

c'est-à-dire



$$5C^4H^2 + 4Na = 4C^4HNa + C^4H^6.$$

---

(1) *Recherches physico-chimiques*, t. II, p. 181.

En raison de ces réactions secondaires, le rapport 2 : 1 entre l'acétylène et l'hydrogène qui en résulte ne s'observe pas très-exactement.

L'acétylure de sodium formé dans cette réaction, traité par l'eau, reproduit l'acétylène.

2° Au rouge sombre, le sodium réagit sur l'acétylène et le détruit, avec formation d'une matière noire et charbonneuse. Le volume du gaz ne change pas sensiblement pendant cette opération, et ce gaz est constitué surtout par de l'hydrogène



$$C^4H^2 + 2Na = C^4Na^2 + H^2.$$

On a traité par l'eau le produit de la réaction, et il a dégagé un volume d'acétylène égal anx trois quarts de l'acétylène absorbé d'abord. La différence est due à deux causes : au changement d'une partie de l'acétylène en éthylène, et à la destruction complète d'une partie du gaz, avec mise à nu de carbone, qui se retrouve en nature après la réaction de l'eau.

Ces faits viennent à l'appui du parallélisme que je signalerai tout à l'heure entre les réactions de l'acétylène et celles de l'ammoniaque. On sait, en effet, que l'ammoniaque, traitée par le potassium et le sodium, se comporte d'une manière tout à fait analogue, en produisant d'abord un amidure.................................. AzH^2Na,
comparable au premier acétylure........... C^4HNa;
puis un azoture avec substitution complète... $AzNa^3$,
comparable au second acétylure............. C^4Na^2.

2. *Acétylures de potassium.* — J'ai répété les mêmes expériences avec le potassium. Les réactions sont ici plus violentes et moins nettement séparées dans leurs phases successives.

En effet, le potassium chauffé doucement dans une atmosphère d'acétylène prend feu et brûle, parfois, avec explosion. Il se forme ainsi un acétylure de potassium, avec

dégagement d'hydrogène. Le produit de la réaction offre une apparence charbonneuse.

Chauffé plus fortement, ce composé se boursoufle et se transforme en une matière olivâtre et bronzée, en même temps que l'acétylène est détruit complétement.

L'acétylure de potassium traité par l'eau est décomposé avec une violence explosive, en régénérant de l'acétylène et de la potasse; une quantité notable de charbon demeure indissoute.

L'acétylure de potassium prend également naissance en petite quantité dans la réaction du potassium sur l'éthylène au rouge sombre, et même dans la réaction du même métal sur un grand nombre de composés organiques, vers le rouge.

Le sodium a des réactions moins accusées; il n'attaque pas d'une manière sensible le formène, C^2H^4, au rouge sombre, et ne fournit avec l'éthylène que des indices de réaction avec formation d'acétylure.

Les acétylures se rencontrent parmi les produits complexes de la réaction des métaux alcalins sur l'oxyde de carbone et sur les carbonates alcalins.

Ajoutons encore que le potassium du commerce contient des traces d'acétylure, que l'on peut reconnaître en décomposant une dizaine de grammes de ce métal par l'eau. Au contraire, le sodium n'en renferme que des quantités nulles ou à peine appréciables.

Le sodium et surtout le potassium, pour peu que ces métaux aient eu le contact de l'air, donnent lieu à un peu d'acétylure charbonneux, lorsqu'on les chauffe ensuite vers 200 degrés, dans une atmosphère d'hydrogène. L'action ultérieure de l'eau en dégage alors une petite quantité d'acétylène; tandis que ces réactions ne se produisent pas avec les mêmes métaux non chauffés (1). Ce phénomène est dû

---

(1) En faisant abstraction des traces beaucoup plus faibles d'acétylure que ces métaux peuvent déjà contenir.

à la formation d'une trace de carbonate alcalin à la surface du métal, pendant les manipulations opérées au contact de l'air, et à la décomposition ultérieure du carbonate par le métal chauffé. De là, dans diverses expériences, une cause d'erreur, contre laquelle il importe de se tenir en garde.

3. *Acétylure de magnésium.* — On obtient également, quoique avec difficulté, un acétylure, en faisant réagir le magnésium sur l'acétylène.

Aucun autre métal, parmi les métaux ordinaires, n'a offert de réaction analogue et distincte de celle que la chaleur seule exerce sur l'acétylène. Seul, le fer a déterminé une destruction rapide de l'acétylène, avec formation de carbures empyreumatiques, de charbon et d'hydrogène, dont le volume représentait environ la moitié de celui de l'acétylène employé. L'acétylène a disparu, mais le fer lui-même n'a pas formé d'acétylure : du moins sa dissolution dans un acide n'a pas régénéré le carbure.

Ces faits nous fournissent le premier exemple d'un carbure d'hydrogène libre qui soit attaquable par les métaux alcalins à basse température. Dans les essais que j'ai faits sur un grand nombre d'autres carbures, je n'en ai d'abord rencontré aucun qui partageât cette propriété. Les carbures forméniques C^2H^{2n+2}, tels qu'ils existent dans les pétroles d'Amérique purifiés ; et les carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, jusqu'à l'éthalène, $C^{32}H^{32}$, inclusivement sont sans action sur les métaux alcalins. Ceux-ci, chauffés avec les carbures, y fondent et nagent dans les liquides en globules métalliques inaltérables. Les traces d'attaque que l'on observe parfois, avec formation de produits gélatineux, doivent être attribuées aux composés oxydés que les carbures précédents renferment à l'état de pureté ; ou bien encore à l'action concourante de l'oxygène, de l'air et du métal sur le carbure. Le térébenthène purifié, $C^{20}H^{16}$, la benzine, le toluène, et même le xylène purs sont également inaltérables. Mais en poursuivant cette étude, j'ai rencontré

depuis un grand nombre de carbures attaquables par le potassium avec formation de composés analogues aux acétylures. Tels sont le cumolène, $C^{18}H^{12}$, la naphtaline, $C^{20}H^{8}$, le phényle, $C^{24}H^{10}$, le rétène, $C^{36}H^{18}$, et la plupart des carbures pyrogénés riches en carbone. Je reviendrai sur ces faits. Quant à présent, je me bornerai à signaler la réaction du sodium sur l'allylène, l'homologue prochain de l'acétylène.

L'allylène, chauffé doucement avec le sodium dans une cloche courbe, éprouve une attaque partielle, avec formation d'un peu de matière charbonneuse et accroissement de volume. Il se forme par là de l'hydrogène, du carbone et de l'acétylure de sodium



$$C^6H^4 + 2Na = C^4Na^2 + C^2 + 2H^2.$$

Une petite quantité de propylène prend naissance au même moment, par une réaction secondaire due à l'hydrogène naissant,



$$C^6H^4 + H^2 = C^6H^6.$$

En traitant par l'eau le produit solide de la réaction, on dégage de l'acétylène, exempt d'allylène.

Ces faits prouvent que l'allylène, dans les conditions où j'ai opéré, ne produit pas d'allylénure alcalin, comparable aux acétylures; mais il est décomposé, en reproduisant l'acétylène, c'est-à-dire le carbure homologue plus simple qui peut être regardé comme le générateur théorique de l'allylène,



$$C^6H^4 = C^4H^2 + C^2H^2.$$

IX.

Les faits que je viens d'exposer indiquent l'existence de trois séries de composés acétylométalliques, les uns obtenus par substitution d'un métal à l'hydrogène de l'acétylène :

Première série.

Acétylène.............	C^4H^2.	C^6H^4.
Acétylure monosodique..	C^4HNa.	C^6H^3Ag.
Acétylure disodique.....	C^4Na^2; C^4K^2.	

les autres, par substitution et addition simultanées :

Deuxième série.

Chlorure d'argentacétyle....	$C^4HAg.AgCl$.
Oxyde d'argentacétyle.....	$C^4HAg.AgO$.
Oxyde de cuprosacétyle...	$C^4H\text{Ꞓu}.\text{Ꞓu}O$.

Troisième série.

Chlorure d'argentodiacétyle...	$[C^4HAg(C^4HAg.Ag)]Cl$.
Chlorure d'argentodiallyle....	$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag.Ag)]Cl$.

Les composés précédents représentent les types de séries plus étendues. En effet, j'ai obtenu des acétylures, non-seulement avec le potassium et le sodium, métaux réputés monoatomiques;

Mais aussi avec le magnésium, réputé diatomique.

J'ai préparé des sels acétylométalliques, non-seulement avec le cuivre et l'argent;

Mais aussi avec l'or, le chrome (protosels), et le mercure (persels).

C'est pourquoi je pense que l'on obtiendra des composés analogues avec la plupart des autres métaux. La théorie des acétylures et des sels acétylométalliques est, en effet, parallèle à la théorie des amidures et des sels ammonimétalliques, comme je le montrerai tout à l'heure. Ces deux théories et les corps qu'elles embrassent doivent donc offrir le même degré de généralité. Ce n'est pas tout : il existe d'autres carbures d'hydrogène (l'allylène et les carbures pyrogénés cités précédemment en sont la preuve) capables de fournir des combinaisons analogues; il existe même des composés d'un

autre ordre (éthers propargyliques, de M. Libermann; éthers dérivés du valylène, de M. Reboul; composés étudiés par M. Max Berend), qui s'unissent à l'argent et au cuivre de la même manière que l'acétylène, et que les types développés dans le premier Mémoire comprennent dans leur généralisation.

Comment les composés acétyliques, modèles de tous les autres, peuvent-ils être représentés, si l'on veut exprimer de la manière la plus rationnelle leurs réactions et leur mode de formation? C'est ce que je vais maintenant examiner, en signalant d'abord quelques notations particulières qui peuvent être commodes dans la représentation de certaines analogies, pour arriver enfin à la théorie la plus générale.

1° Si l'on veut dériver les nouveaux oxydes et leurs sels des oxydes et des sels métalliques correspondants, il est facile d'y parvenir en substituant à l'oxygène (ou au chlore) un résidu hydrocarboné :

Oxyde d'argent.... $\left\{\begin{matrix}\mathrm{AgO}\\ \mathrm{AgO}\end{matrix}\right\}$. Oxyde d'argentacétyle... $\left\{\begin{matrix}\mathrm{AgO}\\ \mathrm{Ag(C^4H)}\end{matrix}\right\}$.

Chlorure d'argent. $\left\{\begin{matrix}\mathrm{AgCl}\\ \mathrm{AgCl}\end{matrix}\right\}$. Chlorure d'argentacétyle. $\left\{\begin{matrix}\mathrm{AgCl}\\ \mathrm{Ag(C^4H)}\end{matrix}\right\}$.

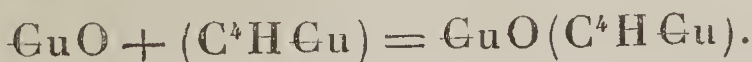
De même :

Oxyde cuivreux... $\left\{\begin{matrix}\mathrm{CuO}\\ \mathrm{CuO}\end{matrix}\right\}$. Oxyde de cuprosacétyle.. $\left\{\begin{matrix}\mathrm{CuO}\\ \mathrm{Cu(C^4H)}\end{matrix}\right\}$.

2° A un autre point de vue, on peut également être frappé de cette circonstance que l'acétylène réagit surtout sur les protosels des métaux peroxydables, cuivre, or, chrome, et même argent, comme si le nouveau groupement acétylométallique venait combler le vide que l'on peut concevoir dans ces protosels, et tenir la même place que l'oxygène pourrait occuper :



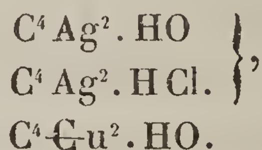
$$\mathrm{CuO} + \mathrm{O} = \mathrm{CuO(O)}.$$



$$\mathrm{CuO} + (\mathrm{C^4H\,Cu}) = \mathrm{CuO(C^4H\,Cu)}.$$

Toutefois cette représentation est particulière; elle ne s'étend pas au mercuracétyle, puisque ce radical répond aux persels de mercure.

3° On pourrait encore dériver les oxydes des sels acétylométalliques des acétylures bimétalliques, par addition d'eau ou d'hydracide :



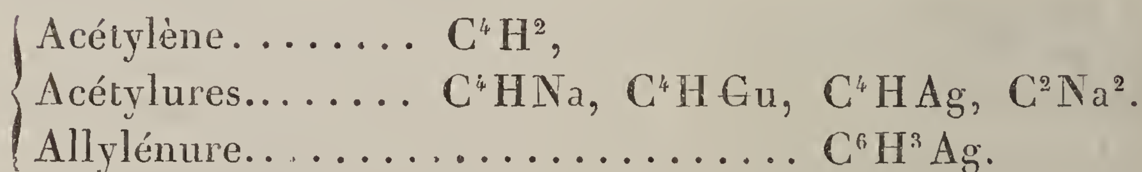
$$\left.\begin{array}{l} C^4Ag^2.HO \\ C^4Ag^2.HCl. \end{array}\right\},$$
$$C^4\text{Ꞓu}^2.HO.$$

Mais cette notation est peu naturelle, surtout en ce qui concerne le chlorure d'argentacétyle et les sels analogues.

4° La théorie qui me paraît la plus générale, parce qu'elle embrasse à la fois les acétylures, les oxydes et les sels des radicaux acétylométalliques, et parce qu'elle répond fidèlement au mode de formation de ces nouveaux radicaux, est celle qui consiste à assimiler l'acétylène et les acétylures à l'ammoniaque; tandis que les oxydes, chlorures, etc., acétylométalliques sont comparés à l'oxyde et au chlorure d'ammonium.

C'est ce que montrent les formules suivantes.

Premier type.

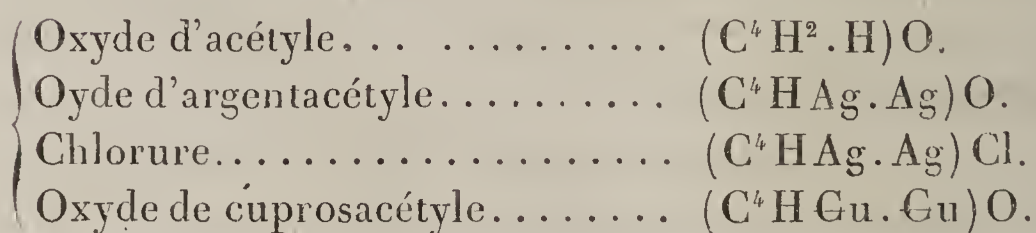


Acétylène........	C^4H^2,
Acétylures........	C^4HNa, $C^4H\text{Ꞓu}$, C^4HAg, C^2Na^2.
Allylénure........................	C^6H^3Ag.



Ammoniaque.....	AzH^3.
Amidures........	AzH^2Na, $AzNa^3$.

Deuxième type.



Oxyde d'acétyle.............	$(C^4H^2.H)O$.
Oyde d'argentacétyle..........	$(C^4HAg.Ag)O$.
Chlorure....................	$(C^4HAg.Ag)Cl$.
Oxyde de cuprosacétyle........	$(C^4H\text{Ꞓu}.\text{Ꞓu})O$.

Oxyde d'ammonium..........	$(AzH^3.H)O$.
Chlorure....................	$(AzH^3.H)Cl$.
Oxyde de platosammonium.....	$(AzH^3Pt)O$.

Troisième type.

Chlorure d'argentodiacétyle....	$[C^4HAg(C^4HAg^2)]Cl$.
Chlorure d'argentodiallyle......	$[C^6H^3Ag(C^6H^3Ag^2)]Cl$.

Chlorure de diplatosammonium.	$[AzH^3(AzH^3Pt)]Cl$.
Chlorure de diargentammonium.	$[AzH^3(AzH^2Ag)]Cl$.

Le mode de formation des nouveaux radicaux est conforme à ces analogies. Leurs oxydes, en effet, résultent de l'action directe de l'acétylène, c'est-à-dire du type hydrogéné, sur les sels métalliques; précisément comme les bases ammoniaco-métalliques se forment par la réaction de l'ammoniaque sur les sels métalliques. Dans les sels de platine de Magnus, Gros, Reiset, Raewsky, dans les sels de palladium et de cobalt ammoniacaux, dans les sels de mercure de Millon, dans les amidures prétendus d'or, d'argent, etc., aussi bien que dans le cuprosacétyle, l'argentacétyle, etc., une partie de l'hydrogène de l'hydrure (ammoniaque, acétylène) est remplacée par un métal.

Si l'on compare les nouveaux radicaux avec les alcalis organiques et les radicaux métalliques déjà connus, il est facile de reconnaître qu'ils constituent une nouvelle classe générale, essentiellement distincte des anciens radicaux par leur génération, aussi bien que par leur constitution.

En effet, les alcalis organiques dérivent des hydrures d'azote, c'est-à-dire de l'ammoniaque et de l'ammonium, par la substitution des radicaux hydrocarbonés à l'hydrogène :

Ammoniaque..	AzH^3.	Triéthylammine.....	$(C^4H^5)^3Az$.
Ammonium...	$AzH^3.H$.	Tétréthylammonium..	$(C^4H^5)^4Az$.

De même les radicaux métalliques connus jusqu'à ce jour

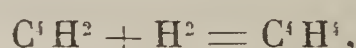
dérivent, d'après leur origine et leurs réactions, des hydrures métalliques, par la substitution des mêmes radicaux hydrocarbonés à l'hydrogène :

Telluréthyle....	$(C^4H^5)^2Te^2$	dérivé de	H^2Te^2.
Stibiométhyle...	$(C^4H^5)^3Sb$	»	H^3Sb.
Phosphoréthyle.	$(C^4H^5)^2P$	»	H^2P.
Cacodyle.......	$(C^2H^3)^2As$	»	H^2As.

Au contraire, les nouveaux radicaux dérivent d'un hydrure carboné, par substitution métallique du cuivre ou de l'argent à l'hydrogène :

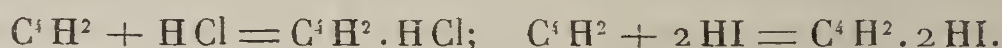
Acétyle.........	$(C^4H^2, H)^2$.
Cuprosacétyle.....	$(C^4H.\text{Ꞓu}\,\text{Ꞓu})^2$.
Argentacétyle.....	$(C^4H.AgAg)^2$.

Si nous cherchons maintenant à expliquer pourquoi l'acétylène présente la propriété de réunir ainsi ses éléments par voie d'addition avec les sels métalliques, nous pourrons nous rendre compte jusqu'à un certain point de cette aptitude, en nous reportant au caractère incomplet, non saturé, de l'acétylène. Ce carbure, en effet, possède, comme je l'ai montré par mes expériences, la propriété de fixer soit de l'hydrogène



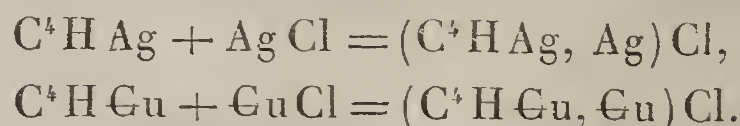
$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

soit les éléments des hydracides



$$C^4H^2 + HCl = C^4H^2.HCl; \quad C^4H^2 + 2HI = C^4H^2.2HI.$$

Au même titre, les dérivés métalliques de l'acétylène fixent une molécule d'oxyde ou de chlorure (1), en constituant un groupement nouveau

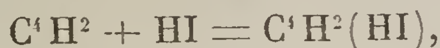


$$C^4HAg + AgCl = (C^4HAg, Ag)Cl,$$
$$C^4H\text{Ꞓu} + \text{Ꞓu}Cl = (C^4H\text{Ꞓu}, \text{Ꞓu})Cl.$$

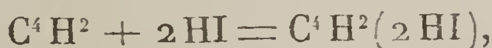
(1) On peut même prévoir des séries nouvelles, produites par la fixation de 2 molécules de chlorure ou d'oxyde, etc.

Une dernière remarque qui me paraît d'une grande importance, au point de vue des théories moléculaires, est la suivante. L'acétylène fournit une démonstration expérimentale frappante du passage du type salin au type éthéré, dans la suite symétrique de ses composés.

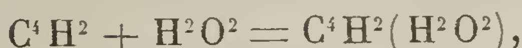
En effet, tandis que le type hydrogéné, c'est-à-dire l'acétylène, C^4H^2, s'unit à l'eau et aux hydracides, pour former un alcool et des éthers,



$$C^4H^2 + HI = C^4H^2(HI),$$



$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^2(2HI),$$



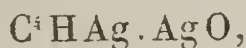
$$C^4H^2 + H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2),$$

le même type, modifié par substitution métallique,

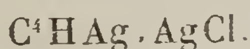


$$C^4HAg,$$

s'unit aux oxydes, aux chlorures, etc., pour former une base et des composés salins véritables,



$$C^4HAg.AgO,$$



$$C^4HAg.AgCl.$$

A ce point de vue, il fournit un exemple intéressant de transition entre les fonctions de la chimie minérale et celles qui caractérisent la chimie organique.

FORMATION DE L'ACÉTYLÈNE DANS LES COMBUSTIONS INCOMPLÈTES;

Par M. BERTHELOT.

L'acétylène prend naissance, comme je l'ai montré en 1862, aux dépens de la plupart des composés organiques soumis à l'influence prolongée d'une température rouge et aux dépens des vapeurs des mêmes composés traversés par une série d'étincelles électriques. Je me propose d'établir aujourd'hui la formation de ce même carbure dans une troi-

sième circonstance non moins générale que les deux précédentes : je veux parler de la combustion incomplète.

Toutes les fois qu'un composé organique est enflammé au contact de l'air et brûle avec production de noir de fumée, il y a production d'acétylène.

La démonstration de ce fait général donne lieu à des expériences fort élégantes, et s'exécute suivant des artifices qui varient avec l'état des corps sur lesquels on opère : gaz, liquides volatils, solides ou liquides peu volatils.

I. *Gaz et vapeurs.* — Soit un gaz, tel que le gaz des marais, C^2H^4;

L'éther méthylique, $C^2H^2(C^2H^4O^2)$;

L'éther méthylchlorhydrique, $C^2H^2(HCl)$;

L'éthylène, C^4H^4;

L'éther chlorhydrique, $C^4H^4(HCl)$;

Le propylène, C^6H^6;

Ou bien un liquide très-volatil, tel que l'éther ordinaire, $C^4H^4(C^4H^6O^2)$;

L'amylène, $C^{10}H^{10}$;

L'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$,

La benzine, $C^{12}H^6$;

L'acétone, $C^6H^6O^2$;

L'éther méthylformique, $C^2H^2(C^2H^2O^2)$:

Remplissons une éprouvette de 300 centimètres cubes avec le gaz, ou versons-y quelques gouttes du liquide volatil; puis versons encore quelques centimètres cubes de chlorure cuivreux ammoniacal, enflammons alors la vapeur combustible et inclinons l'éprouvette presque horizontalement, en la faisant rouler entre les doigts, de façon à étaler le réactif cuivreux sur toute la surface intérieure : aussitôt nous verrons se produire l'acétylure cuivreux. Il prendra naissance au contact de la flamme, et au-dessous, sous la forme d'un précipité rouge caractéristique.

L'expérience est surtout brillante avec l'éther ordinaire

et l'hydrure d'amylène (partie volatile des pétroles). C'est une belle expérience de cours.

Le gaz de l'éclairage n'échappe pas à la loi générale, comme il est facile de s'en assurer, en tenant compte des traces d'acétylène qu'il renferme à l'état normal.

Au contraire, je n'ai obtenu aucun résultat soit avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, de cyanogène et d'hydrogène, de sulfure de carbone et d'hydrogène, soit avec l'hydrogène chargé de poussière de carbone pur, ou dirigé en jet sur un crayon de charbon de cornue purifié.

La quantité d'acétylène qui se manifeste dans la combustion incomplète des principes organiques sous la forme d'acétylure est évidemment plus grande que celle qui prend naissance sous l'influence de la chaleur seule, agissant sur les mêmes composés. La quantité d'acétylène réellement produite est d'ailleurs bien supérieure à celle qui devient manifeste sous la forme d'acétylure, parce que la majeure partie de l'acétylène brûle presque aussitôt après s'être formée, et sans arriver au contact du réactif.

Au lieu d'employer le chlorure cuivreux ammoniacal comme réactif de l'acétylène, on peut encore avoir recours, dans le cas de l'éther ordinaire, au chlorure cuivreux dissous dans une solution concentrée de chlorure de potassium. Au bout de peu d'instants, on voit se former le chlorure double de cuprosacétyle et de potassium, sel jaune cristallisé très-caractéristique. Mais cette réaction est moins sensible que celle du chlorure cuivreux ammoniacal.

En opérant avec ce dernier réactif, on peut même simplifier encore l'expérience. Il suffit, par exemple, de verser quelques centimètres d'éther, ou d'huile de pétrole très-volatile (formée d'hydrures d'amylène, de caproylène, etc.) dans une large assiette, puis d'y faire couler quelques centimètres cubes de chlorure cuivreux ammoniacal. On enflamme la vapeur : l'acétylure cuivreux apparaît aussitôt au-dessous du liquide en ignition.

La formation de l'acétylène dans les conditions qui viennent d'être décrites est surtout digne de remarque, lorsqu'elle s'opère au moyen du gaz des marais ou des autres composés méthyliques, principes dans lesquels la condensation du carbone est moitié moindre que dans l'acétylène. Elle était au contraire bien facile à prévoir dans le cas de l'éthylène, puisque l'acétylène est un dérivé régulier de l'éthylène, d'après mes anciennes expériences (1) :



$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Mais elle offre un tout autre caractère lorsqu'elle a lieu aux dépens du gaz des marais, aux dépens de la benzine, enfin aux dépens de la naphtaline ou de tous les autres composés organiques, comme je vais le démontrer.

II. *Corps peu volatils.* — Pour démontrer la production de l'acétylène avec les liquides ou solides peu volatils, on peut opérer de deux manières :

1° On peut, par exemple, placer ces substances dans une capsule, les chauffer à un degré convenable, les enflammer, et poser la capsule au-dessous de l'embouchure renversée d'une allonge verticale, communiquant avec un flacon vide et suivi d'un aspirateur. On aspire les produits de la combustion, puis on verse quelques gouttes du réactif cuivreux dans le flacon vide.

2° Mais la méthode suivante est préférable. On place entre quelques charbons allumés un creuset de terre vide et, dès qu'il est chaud, on y verse le liquide ou le solide qui s'enflamme aussitôt. D'autre part, un tube métallique plonge au fond du creuset et jusque dans la vapeur. Ce tube communique avec un flacon laveur, contenant le réactif cuivreux, et suivi lui-même d'un aspirateur.

---

(1) M. de Wilde avait reconnu en effet, dès 1865, que la combustion incomplète de l'éthylène produit de l'acétylène, mais sans chercher à généraliser cette observation qui m'était restée inconnue.

J'ai ainsi reconnu la formation de l'acétylène dans la combustion incomplète des corps suivants : benzine, essence de térébenthine, pétrole d'éclairage, huile végétale, acide stéarique, naphtaline, $C^{20}H^{8}$.

Les résultats obtenus avec la benzine et la naphtaline méritent surtout l'attention, en raison de la grande résistance que ces carbures opposent à l'action décomposante de la chaleur. Ces résultats fournissent une nouvelle preuve de l'extrême stabilité de l'acétylène, particulièrement lorsqu'il est mélangé avec une certaine proportion de gaz étrangers.

Les mêmes observations sont applicables à la combustion du gaz de l'éclairage. Les gaz versés dans l'atmosphère, soit par la flamme d'un bec d'éclairage dit *Papillon*, soit par la flamme fuligineuse d'un brûleur Bunsen, contiennent une proportion très-sensible d'acétylène. Ces observations expliquent pourquoi les pièces où l'on brûle du gaz offrent souvent une odeur particulière.

Cependant l'acétylène versé dans l'atmosphère n'exerce pas par lui-même une action physiologique spécialement pernicieuse. En effet j'ai vérifié que son action toxique n'est pas autrement marquée que celle des carbures d'hydrogène ordinaires (1). Mais sa présence est le signe d'une combustion incomplète : une telle combustion doit produire une proportion notable de cet oxyde de carbone, dont M. Leblanc a signalé le caractère éminemment vénéneux.

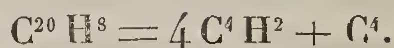
Au point de vue de la théorie de la combustion, la formation générale de l'acétylène n'est pas sans intérêt. En premier lieu, elle est contraire à cet axiome absolu, en vertu duquel l'hydrogène des corps hydrocarbonés brûlerait d'abord en totalité dans la combustion incomplète, en laissant le carbone libre. Or, dans la combustion incom-

(1) M. Arm. Moreau a eu l'obligeance de se joindre à moi pour cette expérience.

plète de la naphtaline, $C^{20}H^8$, corps moins hydrogéné que l'acétylène, C^4H^2, qu'elle engendre, il faut bien admettre qu'une partie au moins du carbure primitif perd son carbone avant son hydrogène :

$$C^{20}H^8 = 4\,C^4H^2 + C^4.$$

En réalité, la combustion des composés hydrocarbonés ne s'effectue pas d'un seul coup, mais par une suite de décompositions. Les premières de ces décompositions donnent lieu à des produits spéciaux et qui dépendent de la nature particulière des corps combustibles : on sait, par exemple, que le premier produit de la combustion incomplète de l'alcool est l'aldéhyde. Puis viennent des produits généraux, formés dans toutes les combustions, et qui précèdent l'eau et l'acide carbonique. Jusqu'ici le charbon et l'oxyde de carbone étaient les seuls produits généraux de cette nature qui eussent été reconnus : les expériences développées dans la présente Note conduisent à y ajouter l'acétylène.



ACTION DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE SUR LES MÉLANGES D'HYDROGÈNE ET DE GAZ CARBONÉS;

Par M. BERTHELOT.

J'ai dit comment l'acétylène prenait naissance dans la combustion incomplète de tous les gaz et vapeurs hydrocarbonés; au contraire, je n'ai pas réussi à le manifester dans la combustion incomplète de l'hydrogène simplement mélangé avec les gaz et vapeurs carbonés qui ne renferment pas d'hydrogène, tels que l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, le cyanogène. Je me suis proposé de chercher si cette différence subsiste lorsque les divers gaz et vapeurs précédents sont décomposés, non plus par la combustion incomplète, mais par l'étincelle électrique.

Tous les gaz et vapeurs hydrocarbonés, en effet, lorsqu'ils sont traversés par une série d'étincelles, fournissent à l'instant de l'acétylène; comme je l'ai démontré en 1862.

En est-il de même lorsque l'hydrogène, au lieu d'être combiné au carbone, est simplement mélangé avec un gaz carboné, tel que l'oxyde de carbone, le cyanogène, le sulfure de carbone? Voici la réponse à cette question :

1° L'étincelle, en traversant un *mélange de cyanogène et d'hydrogène*, donne en effet naissance à l'acétylène.

L'expérience doit être faite avec un appareil à forte tension, parce que le mélange de cyanogène et d'hydrogène oppose une grande résistance au passage de l'étincelle. Il faut rapprocher les fils de platine qui la transmettent à quelques millimètres l'un de l'autre. L'étincelle qui jaillit entre eux offre l'aspect d'un large et magnifique ruban bleuâtre, entouré d'une épaisse auréole.

Quelques minutes suffisent pour donner naissance à une proportion sensible d'acétylène. La formation de cette substance, dans ces conditions, est un peu plus lente qu'avec les gaz hydrocarbonés, mais sans qu'il y ait là une différence vraiment caractéristique.

Pour en constater la formation, on absorbe l'excès de cyanogène à l'aide d'un fragment de potasse humectée, puis on traite le résidu gazeux par le chlorure cuivreux ammoniacal. Dans l'analyse des gaz de cette expérience, les précautions précédentes sont nécessaires parce que le cyanogène lui-même est absorbé par le réactif, avec formation d'un précipité verdâtre. Il faut commencer par l'éliminer, pour pouvoir constater l'existence de l'acétylène.

2° L'étincelle, en traversant un *mélange gazeux de sulfure de carbone et d'hydrogène*, donne également naissance à de l'acétylène. En même temps, il y a dépôt de soufre, dont une partie sulfure les fils de platine. L'étincelle jaillit plus facilement dans ce mélange que dans le mélange précédent.

La formation de l'acétylène aux dépens du sulfure de carbone est plus lente qu'aux dépens du cyanogène; afin de la rendre bien manifeste, il est bon de prolonger l'action de l'étincelle pendant une heure ou deux. Pour la constater, on traite le mélange gazeux par un fragment de potasse humectée, laquelle absorbe une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Puis on introduit dans l'éprouvette cinq ou six gouttes d'alcool, sans enlever la potasse; on agite : la vapeur de sulfure de carbone est absorbée presque aussitôt. On fait passer le résidu gazeux dans une autre éprouvette, et on le traite par le réactif cuivreux.

Pour bien manifester l'acétylène, il ne faut pas ajouter brusquement un grand volume du réactif dans l'éprouvette, mais le faire arriver goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il forme une couche extrêmement mince à la surface du mercure. L'acétylène cuivreux se forme alors rapidement à la surface de cette couche, sans être délayé dans une grande masse de liquide, et sans risquer d'être suroxydé à mesure par le bichlorure de cuivre, que le réactif contient toujours en certaine quantité.

3° La formation de l'acétylène au moyen d'un *mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène* est beaucoup plus difficile à mettre en évidence.

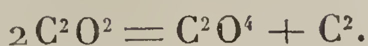
Un courant d'étincelles, prolongé pendant plusieurs heures dans un mélange de ces deux gaz et sans précautions spéciales, ne donne pas lieu à une trace sensible d'acétylène. J'avais reconnu ce fait autrefois, et je l'ai vérifié de nouveau. Mais le succès des expériences faites avec le cyanogène et le sulfure de carbone m'a engagé à reprendre l'étude de l'action de l'étincelle sur l'oxyde de carbone. J'ai pensé que la formation de l'acétylène était entravée par celle de l'eau produite en vertu de la réaction des deux gaz



$$C^2O^2 + H^2 = C^2 + H^2O^2;$$

et par celle de l'acide carbonique, produite en vertu de la

décomposition directe de l'oxyde de carbone



$$2\,C^2O^2 = C^2O^4 + C^2.$$

Pour éviter ces conditions défavorables, j'ai introduit dans l'éprouvette un fragment de potasse, très-légèrement humecté à la surface, c'est-à-dire capable d'absorber à mesure l'acide carbonique et la vapeur d'eau; je dis la vapeur d'eau elle-même, parce que la couche sirupeuse d'hydrate de potasse qui se forme à la surface du fragment alcalin n'émet pas de vapeur sensible à la température ordinaire, et possède au contraire la propriété de dessécher les gaz.

En opérant ainsi sur un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxyde de carbone, j'ai réussi à constater la formation de l'acétylène



$$2\,C^2O^2 + 3\,H^2 = C^4H^2 + 2\,H^2O^2.$$

Il a fallu prolonger l'expérience pendant dix heures, avec de très-fortes étincelles, pour obtenir un résultat appréciable.

En raison de cette difficulté, on voit que dans un gaz qui ne contient ni soufre, ni azote, la formation *immédiate* de l'acétylène sous l'influence de l'étincelle peut être regardée comme caractéristique des vapeurs et gaz hydrocarbonés.



SUR QUELQUES RÉACTIONS ANALYTIQUES DE L'ACÉTYLÈNE ET DE L'ALLYLÈNE;

Par M. BERTHELOT.

---

1. *Sensibilité de l'acétylure cuivreux.* — J'ai fait quelques expériences afin de reconnaître la limite de la sensibilité du chlorure cuivreux ammoniacal à l'égard de l'acétylène.

Dans une éprouvette, j'ai introduit 50 centimètres cubes d'hydrogène contenant $\frac{1}{1000}$ d'acétylène, puis une seule goutte du réactif. Il s'est recouvert presque aussitôt d'une pellicule rouge caractéristique. La proportion de l'acétylène ainsi accusé est égale à $\frac{1}{20}$ de milligramme.

On peut accuser de la même manière l'acétylène dans 50 centimètres cubes d'hydrogène renfermant $\frac{1}{10000}$ de ce gaz. Le précipité ne tarde pas à apparaître sous la forme de flocons rougeâtres flottant dans la gouttelette du réactif. C'est une sensibilité de $\frac{1}{200}$ de milligramme.

50 centimètres cubes d'air renfermant $\frac{1}{1000}$ d'acétylène, c'est-à-dire $\frac{1}{20}$ de milligramme, donnent également lieu au précipité; et la réaction peut être manifestée encore plus loin, au moins jusqu'au $\frac{1}{100}$ de milligramme. Cette expérience prouve que l'acétylène est absorbé par le réactif plus rapidement que l'oxygène. Du reste, le précipité formé d'abord en présence de l'air, dans ces conditions, ne tarde pas à disparaître par l'effet de l'oxydation consécutive.

2. *Action dn bioxyde de cuivre ammoniacal.* — Le bioxyde de cuivre, dissous dans l'ammoniaque, absorbe lentement l'acétylène, en formant un peu d'acétylure cuivreux, mêlé d'un produit charbonneux; le tout demeure adhérent, sous forme d'une couche miroitante, aux parois du vase, tandis que la presque totalité du gaz est brûlée.

Cette réaction pourrait, sans doute, être utilisée pour détruire l'acétylène mélangé avec des carbures gazeux analogues. Elle prouve, dans tous les cas, la nécessité d'employer, pour recueillir l'acétylène, un réactif aussi peu chargé que possible de bioxyde, et surtout la nécessité de séparer rapidement l'acétylure cuivreux de l'excès du réactif, lorsqu'on lave ce précipité au contact de l'air.

3. *Nitrate d'argent ammoniacal.* — Le nitrate d'argent ammoniacal n'est pas un réactif aussi délicat de l'acétylène, quoique sa sensibilité soit très-grande. Il offre l'avan-

tage de pouvoir réagir même en présence de l'oxygène. Mais ses indications sont rendues fautives par la présence des vapeurs iodées, bromées, et même chlorées, dans le cas où le réactif est employé en petite quantité.

4. *Allylénure cuivreux.* — Le chlorure cuivreux dissous dans l'ammoniaque, et le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique, puis sursaturé d'ammoniaque, précipitent également bien et avec la même sensibilité l'acétylène. Mais l'action de ces deux réactifs n'est pas identique à l'égard de l'allylène.

L'allylène, en effet, est absorbé, comme on sait, par le chlorure cuivreux ammoniacal, avec formation d'allylénure cuivreux, jaune d'œuf et caractéristique.

Au contraire, le chlorure cuivreux ammoniacal chargé de chlorhydrate d'ammoniaque, tel qu'on l'obtient en sursaturant d'ammoniaque le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique, absorbe l'allylène sans donner lieu à aucun précipité.

J'ai fait diverses expériences pour établir la cause de cette différence :

Or, l'ammoniaque caustique, en grand excès, ne dissout pas l'allylénure cuivreux fraîchement précipité;

Une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque ne le dissout pas, du moins en totalité;

Mais il se dissout immédiatement dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque;

Enfin l'allylénure cuivreux se dissout dans un grand volume d'une solution de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium ou dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

C'est ici le lieu de faire remarquer que l'allylène est absorbé abondamment par les deux solutions précédentes, en formant un précipité jaune, soluble dans un excès du réactif.

Les faits précédents expliquent surabondamment la solubilité, facile à constater, de l'allylénure cuivreux dans le

chlorure cuivreux ammoniacal, chargé de chlorhydrate d'ammoniaque.

J'ai soumis l'acétylure cuivreux aux mêmes épreuves. Ce composé, fraîchement précipité, peut être regardé comme insoluble dans l'ammoniaque et dans le chlorhydrate d'ammoniaque pris séparément ou mélangés. Cependant un mélange des deux liqueurs, employées en quantités énormes, finirait par le dissoudre. De même, les chlorures cuprosopotassique et cuprosoammonique ne le dissolvent, que s'ils sont employés en proportions très-considérables.

En résumé, on voit que l'action du chlorure cuivreux ammoniacal, mêlé de chlorhydrate d'ammoniaque, permet de distinguer l'acétylène de l'allylène.

5. *Formation singulière de l'acétylène.* — J'ai tiré parti de l'action du chlorure cuivreux ammoniacal, renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque, pour constater la formation d'une trace d'acétylène dans la réaction ordinaire, à l'aide de laquelle on donne naissance à l'allylène : je veux parler de la décomposition du bromure de propylène (préparé avec l'éther allyliodhydrique), par une solution alcoolique de potasse.

Cette formation résulte probablement de la décomposition de quelque éther mixte, laquelle détermine un échange entre l'hydrogène de la molécule éthylique, dérivée de l'alcool, et la molécule allylique, dérivée du bromure de propylène. C'est une nouvelle preuve de la complexité des réactions produites par une solution alcoolique de potasse.

6. *Action de l'acide sulfurique sur l'allylène.* — Un autre caractère distinctif non moins important entre les deux gaz peut être tiré de l'action de l'acide sulfurique concentré. En effet, ce réactif absorbe immédiatement l'allylène en grande abondance ; tandis qu'il n'absobe l'acétylène que très-lentement et avec le concours d'une agitation extrêmement prolongée. C'est précisément la même différence

qui existe entre les actions du même acide sur l'éthylène et sur le propylène.

7. *Action des sels de protoxydes sur divers genres.* — Je crois utile de résumer ici les observations que j'ai faites relativement à l'action des sels de protoxyde sur les gaz.

1° Le chlorure cuivreux ammoniacal absorbe immédiatement l'oxygène, l'oxyde de carbone, l'acétylène, l'éthylène, l'allylène, le propylène (faiblement); mais il n'agit pas *immédiatement* sur le bioxyde d'azote.

2° Le sulfate ferreux, dissous dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, absorbe rapidement, comme on sait, l'oxygène et le bioxyde d'azote. J'ai vérifié qu'il n'exerce pas d'action spéciale, à la température ordinaire, sur l'acétylène, ni sur l'allylène, ni sur l'éthylène, ni sur le propylène, ni sur l'oxyde de carbone.

3° Enfin, le sulfate chromeux, dissous dans le même mélange, absorbe l'oxygène, le bioxyde d'azote, l'acétylène, l'allylène; mais sans agir sur l'oxyde de carbone, ni sur l'éthylène, ni sur le propylène.

8. *Solubilité de l'acétylène.* — Voici quelques données recueillies incidemment dans mes recherches et relatives à la solubilité de ce gaz dans divers menstrues, vers 18 degrés.

L'eau, le sulfure de carbone et l'hydrure d'amylène dissolvent environ leur volume d'acétylène;

Le pétrole d'éclairage, $1\frac{1}{2}$ volume;

L'essence de térébenthine et le perchlorure de carbone, 2 volumes;

L'alcool amylique et le styrolène, $3\frac{1}{2}$ volumes;

Le chloroforme et la benzine, 4 volumes;

L'acide acétique cristallisable et l'alcool absolu, près de 6 volumes.

REMARQUES SUR LES PROPRIÉTÉS DE L'ACÉTYLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

I. ACTION DU BROME SUR L'ACÉTYLÈNE.

Plusieurs auteurs ont signalé des différences sensibles entre les propriétés de l'acétylène préparé par diverses réactions. Ainsi, d'après M. Reboul, l'acétylène préparé au moyen du bromure d'éthylène fournit du tétrabromure, $C^4H^2Br^4$, tandis que celui que j'ai obtenu par la décomposition de la vapeur d'éther avait donné naissance à un bibromure, $C^4H^2Br^2$.

D'après M. H. Muller, l'acétylène contenu dans le gaz de l'éclairage ne serait pas absorbé pas le brome.

De là cette opinion, qu'il existerait divers carbures isomériques de la formule C^4H^2, capables de précipiter en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal.

Les faits cités plus haut sont exacts; mais ils ne démontrent pas l'isomérie des carbures sur lesquels on a expérimenté. En effet, le même acétylène, préparé au moyen de la vapeur d'éther, peut fournir avec le brome les trois réactions précédentes, d'après mes observations.

1° Dirigé en courant rapide, et sans purification complète, à travers le brome liquide, l'acétylène donne naissance au tétrabromure, pourvu que la réaction ait lieu avec élévation de température. La lumière joue peut-être aussi quelque rôle dans cette circonstance.

2° Dirigé lentement à travers du brome placé sous une couche d'eau, en opérant sur quelques litres seulement d'un gaz soigneusement purifié, et en évitant toute élévation de température, l'acétylène produit un bibromure, $C^4H^2Br^2$.

3° L'acétylène bien pur, transvasé sur l'eau dans un petit flacon, puis agité dans le flacon même avec du brome

liquide, demeure souvent mélangé avec la vapeur de brome pendant plusieurs minutes sans réagir. Puis, la réaction a lieu tout d'un coup et l'acétylène est absorbé.

4° Dans d'autres circonstances, l'absorption ne souffre au contraire aucun retard.

On voit que l'acétylène se comporte à cet égard tout autrement que l'éthylène, et surtout que le propylène, lesquels sont toujours attaqués immédiatement par le brome.

On conçoit dès lors que l'acétylène, mêlé avec un volume considérable d'un gaz étranger, et dirigé en courant rapide à travers le brome, puisse traverser le réactif sans être absorbé. Mais il n'y a pas là un cas d'isomérie.

II. Action du chlore sur l'acétylène.

L'action du chlore reproduit les mêmes anomalies :

1° En général, le chlore gazeux, mélangé sur l'eau avec l'acétylène, détone presque aussitôt, avec production d'acide chlorhydrique et de charbon.

2° Mais il arrive parfois que la réaction se fait attendre pendant plusieurs minutes; puis l'explosion a lieu, sans l'intervention apparente d'une circonstance nouvelle. Cette explosion s'opère aussi bien avec l'acétylène étendu de plusieurs fois son volume d'hydrogène ou d'acide carbonique, qu'avec l'acétylène pur. Elle s'opère également en présence d'un excès de chlore, ou en présence d'un excès d'acétylène. Elle exige le concours de la lumière diffuse : car j'ai pu conserver pendant plusieurs jours, dans l'obscurité, un mélange, qui a détoné à l'instant même où j'ai enlevé le couvercle de la boîte dans laquelle il était contenu.

3° Ce n'est pas tout : le mélange d'acétylène et de chlore, au lieu de réagir brusquement et avec dépôt de charbon, peut réagir graduellement et en formant un chlorure liquide, $C^4H^2Cl^2$, comparable à la liqueur des Hollandais et produit avec des circonstances toutes semblables.

4° J'ai observé également dans certains cas l'absorption graduelle et la formation du chlorure liquide commencer, puis l'expérience se terminer par une explosion, avec dépôt de charbon.

5° Enfin, la combustion explosive étant produite, après un délai préalable, tantôt le carbure est complétement séparé en carbone et acide chlorhydrique, tantôt une partie du carbure donne naissance à une vapeur spontanément inflammable au contact de l'air et qui paraît être l'acétylène chloré, C^4HCl.

Toutes ces observations ont été faites avec l'acétylène préparé au moyen de l'éther.

Malgré les nombreux essais que j'ai tentés, je n'ai pas réussi à reconnaître avec une certitude suffisante les conditions qui déterminent les différences que je viens de signaler dans la réaction du chlore sur l'acétylène. Mais je pense que ces différences tiennent à une sorte d'inertie moléculaire de l'acétylène, laquelle s'oppose à ce que les réactions soient déterminées immédiatement et au moment même du mélange. Dès lors, tout dépend de la condition qui fait cesser cette indétermination, c'est-à-dire de la présence d'une trace de vapeur étrangère, ou bien encore de l'intensité variable du phénomène calorifique qui se produit au point où l'attaque commence.

ACTION DE L'IODE ET DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR L'ACÉTYLÈNE;

Par M. BERTHELOT.

1. L'iode et l'acétylène ne paraissent pas se combiner à la température ordinaire, même sous l'influence de la lumière solaire. Mais si l'on chauffe à 100 degrés les deux

substances dans un ballon scellé, pendant quinze à vingt heures, l'acétylène est absorbé, et on obtient un iodure cristallisé, très-analogue à l'iodure d'éthylène, fusible vers 70 degrés et représenté par la formule



$$C^4H^2I^2.$$

Ce corps est beaucoup plus stable que l'iodure d'éthylène. Il résiste sans être altéré à l'action de la lumière diffuse, même pendant des années, tandis que l'iodure d'éthylène est fort altérable par la lumière.

L'iodure d'acétylène se sublime spontanément à la température ordinaire dans les flacons qui le contiennent, sous la forme de longues aiguilles flexibles et cireuses.

2. L'acide iodhydrique, en solution aqueuse saturée, absorbe lentement, à la température ordinaire, l'acétylène et forme un diiodhydrate liquide que l'on purifie par distillation,



$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^4I^2.$$

La densité de ce composé est égale à 2,8.

Ce corps est volatil vers 182 degrés, sans décomposition notable.

La formation de ce corps a lieu en vertu de la réaction générale que j'ai donnée pour combiner les hydracides avec les carbures $C^{2n}H^{2n}$,



$$C^{2n}H^{2n} + HI = C^{2n}H^{2n}.HI,$$

et qui a reçu depuis de si nombreuses applications.

Le diiodhydrate d'acétylène est isomère avec l'iodure d'éthylène; il donnera sans doute naissance à des dérivés isomériques, c'est-à-dire à un alcool diatomique, isomère du glycol, et à ses éthers.

On remarquera que l'iodhydrate d'acétylène est plus stable que l'iodure d'éthylène, contrairement à ce qui arrive dans la comparaison des iodures alcooliques et des iodhydrates isomériques fournis par la série monoatomique qui répond au propylène, à l'amylène et à leurs hydrures.

3. L'iodure d'acétylène et l'iodhydrate de ce carbone, traités par la potasse alcoolique, reproduisent l'acétylène.

L'iodure d'éthylène, dans les mêmes conditions, produit une certaine quantité d'acétylène.

4. L'acétylène, chauffé à 100 degrés, avec l'acide bromhydrique concentré, donne naissance à un composé bromé gazeux ou très-volatil, qui demeure mélangé avec l'excès d'acétylène et qui est absorbé comme lui par le chlorure cuivreux ammoniacal : c'est probablement un monobromhydrate, C^4H^3Br, isomérique avec l'éthylène bromé.

Un composé analogue, mais renfermant du chlore, se rencontre presque toujours dans l'acétylène préparé au moyen de l'acétylure cuivreux, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

5. Ces corps rappellent les divers chlorhydrates d'essence de térébenthine, le dichlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$ et le monochlorhydrate $C^{20}H^{16}, HCl$ particulièrement; ils sont également analogues à quelques dérivés de l'allyle découverts récemment par M. Wurtz.

Les relations entre tous ces composés et les dérivés qu'il serait facile d'en déduire par les méthodes connues sont comparables à celles que j'ai signalées, il y a longtemps, soit entre la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, et l'épidichlorhydrine, $C^6H^4Cl^2$; soit entre l'iodure de propylène, $C^6H^6Br^2$, et l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I, ces deux derniers étant susceptibles d'engendrer deux alcools distincts, l'un diatomique et l'autre monoatomique.

6. L'acétylène, chauffé à 240 degrés avec le chlorure de zinc, se transforme en un corps polymère, dont l'aspect, l'odeur et la fixité rappellent le goudron de gaz.

ACTION DE L'HYDROGÈNE LIBRE SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai trouvé que l'hydrogène réagit sur plusieurs carbures d'hydrogène vers la température rouge : il s'y combine directement, en donnant lieu à des phénomènes comparables à la dissociation. Les résultats les plus nets ont été observés avec l'éthylène (gaz oléfiant), les autres carbures étant soumis, le plus souvent, à des complications secondaires

I. ACTION DE LA CHALEUR SUR L'HYDRURE D'ÉTHYLÈNE ET SUR L'ÉTHYLÈNE MÉLANGÉ D'HYDROGÈNE.

L'action de la chaleur sur l'hydrure d'éthylène et sur l'éthylène pur, ou mélangé d'hydrogène, peut être regardée comme le type d'une multitude de réactions pyrogénées.

1. *Combinaison de l'hydrogène avec l'éthylène.* — L'hydrogène libre réagit directement sur l'éthylène libre, vers le rouge naissant : les deux gaz se combinent à volumes égaux, avec formation d'hydrure d'éthylène, dont le volume est égal à la moitié de celui des gaz combinés,



$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

Pour constater cette réaction, on mélange les deux gaz à volumes égaux, dans une cloche courbe en verre de Bohême, sur le mercure, et on chauffe cette cloche au moyen d'une lampe à gaz, à la température la plus voisine possible de celle qui détermine le ramollissement du verre. Au bout d'une heure, j'ai trouvé que 51 centièmes d'éthylène avaient disparu : la diminution du volume était précisément égale au volume de l'éthylène disparu; cette diminution égalait

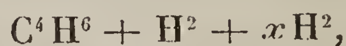
sensiblement celle de l'hydrogène. Enfin, l'éthylène et l'hydrogène disparus ont été trouvés remplacés en majeure partie par de l'hydrure d'éthylène, conformément à l'équation précédente.

Ajoutons, pour ne rien omettre, que la réaction principale, représentée par cette équation, est accompagnée, comme il arrive en général en chimie organique, par diverses réactions secondaires, lesquelles ne portent que sur des poids de matière beaucoup plus faibles. Ces réactions donnent lieu à une trace non mesurable d'acétylène, et à quelques traces de carbures goudronneux : elles s'expliquent par l'action propre de la chaleur sur l'éthylène pur, comme il sera dit plus loin (p. 442 et 452).

Analyse des gaz. — Voici comment j'ai procédé pour analyser les gaz produits dans la réaction précédente.

Après avoir constaté sur un échantillon l'absence de l'acétylène en proportion mesurable, j'ai traité le gaz par le brome et mesuré l'absorption (éthylène). Les analyses eudiométriques du gaz, avant et après l'action du brome, ont fourni, par leur comparaison, la preuve rigoureuse de la composition du gaz absorbé, conformément à la méthode générale que j'ai exposée il y a huit ans (1). J'ai ainsi acquis la certitude que ce gaz était de l'éthylène.

La composition du gaz non absorbé par le brome pouvait être représentée, soit par un mélange d'hydrogène et d'hydrure d'éthylène, à volumes presque égaux,



$$C^4H^6 + H^2 + xH^2,$$

soit par du gaz des marais, C^2H^4, contenant un peu d'hydrogène. Pour décider entre ces deux hypothèses, l'analyse eudiométrique est insuffisante. Mais on résout aisément le problème de la manière suivante :

On agite le mélange gazeux avec la moitié de son volume

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 59; 1857.

d'alcool absolu. Cet alcool doit avoir été préalablement purgé de gaz, en le faisant bouillir, puis refroidir dans une fiole, dont le tube à dégagement est soudé au col et engagé sous une couche de mercure. L'alcool dissout le carbure d'hydrogène, de préférence à l'hydrogène. Si ce carbure était du gaz des marais pur, l'alcool en prendrait au plus la moitié de son volume. Mais si c'est de l'hydrure d'éthylène, la proportion qui entre en dissolution est beaucoup plus considérable, même lorsque le gaz est mélangé avec son propre volume d'hydrogène. Ce caractère fournit tout d'abord une précieuse indication.

Quoi qu'il en soit, on sépare de l'alcool le gaz non dissous, au moyen de la pipette Doyère; on isole le dissolvant et on le porte à l'ébullition. Le carbure se dégage, mélangé seulement avec une petite quantité d'hydrogène et de vapeur alcoolique. On enlève cette dernière, à l'aide d'une goutte d'acide sulfurique, et on soumet le nouveau gaz à l'analyse eudiométrique. Celle-ci fournit en général des résultats très-voisins de ceux qui répondent à la composition du carbure d'hydrogène pur, c'est-à-dire du gaz des marais, C^2H^4, dans une hypothèse, ou de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, dans l'autre hypothèse. Les deux cas sont faciles à distinguer, car la combustion d'un volume de gaz des marais produit un volume d'acide carbonique en absorbant deux volumes d'oxygène; tandis que la combustion d'un volume d'hydrure d'éthylène produit deux volumes d'acide carbonique, en absorbant $3\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène.

C'est la dernière hypothèse qui s'est trouvée vraie dans le cas qui nous occupe.

Comme contrôle, on a agité une seconde fois avec son volume d'alcool le mélange gazeux déjà traité; on a isolé le résidu gazeux insoluble; on l'a débarrassé des vapeurs alcooliques, à l'aide de l'acide sulfurique; puis on l'a soumis à l'analyse eudiométrique. Celle-ci a indiqué de l'hydrogène, renfermant encore quelques centièmes d'un carbure

forménique, $C^{2n}H^{2n+2}$. On peut admettre que ce carbure est surtout formé par de l'hydrure d'éthylène, échappé au dissolvant.

En procédant comme il vient d'être dit, l'hydrure d'éthylène est isolé, par l'intermédiaire de l'alcool, en nature et presque pur, ce qui ne laisse aucun doute sur son existence. La proportion en peut être calculée très-exactement, si l'on suppose que le mélange primitif ne renferme aucune trace de gaz des marais. A la vérité l'absence absolue de ce dernier ne peut guère être démontrée avec certitude. Cependant, l'action dissolvante exercée par l'alcool indiquait que le gaz sur lequel j'ai opéré était formé principalement par de l'hydrure d'éthylène mélangé d'hydrogène.

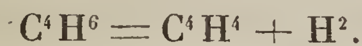
L'expérience que je viens d'exposer démontre que l'hydrogène libre a la propriété de réagir par affinité directe sur les carbures d'hydrogène, et sans doute sur bien d'autres composés organiques. Mais avant d'insister sur les conséquences de ces premières observations, il est nécessaire d'entrer plus avant dans l'étude des phénomènes.

Ce qui m'a frappé d'abord dans les faits que je viens d'exposer, après la mise en jeu directe des affinités de l'hydrogène libre, c'est le caractère incomplet de la réaction. En effet, la moitié seulement de l'éthylène et de l'hydrogène entrées sont en combinaison dans les circonstances définies plus haut : de telle sorte que dans le mélange analysé, l'éthylène, l'hydrogène et l'hydrure d'éthylène se trouvaient contenus à volumes sensiblement égaux. Ces rapports de volume seraient tout à fait conformes aux faits et aux théories développés par M. Bunsen, dans ses recherches sur la combustion des mélanges de gaz combustibles par une proportion d'oxygène insuffisante. Mais pour bien établir ce point de théorie, dans le cas actuel, il serait nécessaire d'exécuter de nouvelles expériences, prolongées pendant un temps variable, et poussées jusqu'à la limite des réactions; en supposant d'ailleurs que les phénomènes secon-

daires signalés plus haut n'interviennent pas d'une manière marquée, lorsque la durée des réactions devient très-considérable.

Quoi qu'il en soit de ce dernier point, sur lequel je reviendrai dans le Mémoire suivant, il y a lieu d'examiner si la réaction de l'hydrogène sur l'éthylène peut jamais devenir complète ; ou bien si elle est limitée par quelque condition nécessaire de statique chimique. En effet, on peut supposer que la totalité de l'hydrogène et de l'éthylène mis en présence ne se sont pas combinés, parce que l'hydrure d'éthylène pur se décompose partiellement, et jusqu'à une certaine limite, à la température des expériences.

2. *Décomposition de l'hydrure d'éthylène.* — Pour éclaircir ce doute, j'ai chauffé dans une cloche courbe, de la même manière, l'hydrure d'éthylène pur (obtenu par l'électrolyse des acétates). Au bout d'une heure, ce gaz avait éprouvé une certaine décomposition et augmenté sensiblement de volume. 21 centièmes d'éthylène avaient pris naissance, par suite d'une réaction inverse de celle que j'ai exposée précédemment,



$$C^4H^6 = C^4H^4 + H^2.$$

En même temps se sont formées des traces d'acétylène et une proportion appréciable de carbures goudronneux.

En négligeant cette réaction secondaire, on voit pourquoi la formation de l'hydrure d'éthylène ne s'accomplit pas jusqu'au terme indiqué par les équivalents, dans la réaction de l'éthylène sur l'hydrogène. Ce sont là deux transformations réciproques, opérées toutes deux vers le rouge naissant et telles, que chacune peut se développer de préférence à l'autre, suivant les proportions relatives des trois gaz mis en présence. L'hydrure d'éthylène pur, d'une part, commence à se décomposer en éthylène et hydrogène. Mais, d'autre part, l'hydrogène et l'éthylène purs commencent à se combiner directement à la même température.

Il y a donc une limite d'équilibre, qui dépend des proportions relatives des gaz mélangés et de la température. Ce sont là des phénomènes tout à fait comparables à ceux de la dissociation : au lieu de se produire entre deux corps simples et leur combinaison, par exemple entre l'hydrogène, l'oxygène et l'eau, comme dans les expériences de M. H. Deville, ils se manifestent entre deux carbures d'hydrogène et l'hydrogène lui-même.

Pour que l'une des réactions opposées pût devenir complète, il faudrait faire disparaître à mesure les composés qui résultent de cette réaction. J'ai essayé d'atteindre ce résultat en faisant agir sur l'hydrure d'éthylène, à la température du rouge sombre, un corps oxydant, tel que le mélange d'oxyde de cuivre et de plomb préalablement fondus, que M. Peligot emploie dans certaines analyses gazeuses. J'espérais brûler avec cet agent l'hydrogène, de préférence aux carbures eux-mêmes : prévision qui s'est réalisée, car au bout d'un quart d'heure, une quantité considérable d'hydrure d'éthylène avait disparu, avec formation d'éthylène.

Toutefois la réaction n'a pas offert la simplicité que j'avais espéré, un volume d'acide carbonique égal au tiers environ de celui de l'éthylène ayant pris naissance simultanément, par suite d'une combustion partielle du carbone (1).

Équilibre de dissociation des carbures d'hydrogène.— Mais revenons à l'équilibre que j'ai signalé entre l'hydrogène libre, les carbures qui peuvent lui donner naissance par leur décomposition, et ceux auxquels il peut se combiner. L'existence d'un semblable équilibre, entre les carbures d'hydrogène libres et l'hydrogène pur, ainsi que la

(1) Cette expérience, pour le dire en passant, prouve que le mélange des deux oxydes ci-dessus ne peut pas être employé avec sécurité pour analyser un mélange gazeux renfermant des carbures d'hydrogène.

réaction même de l'hydrogène libre sur les principes organiques, n'avait pas encore été démontrée par expérience. Or de tels phénomènes méritent d'attirer toute notre attention, parce qu'ils jouent un rôle essentiel dans toutes les métamorphoses organiques accomplies vers la température rouge.

La réaction de l'hydrogène libre sur les principes organiques se manifeste principalement, comme on vient de le voir, sous l'influence du temps, et avec le concours d'une température que j'évalue à 600 ou 700 degrés. A cette température, la plupart des composés organiques deviennent actifs, c'est-à-dire susceptibles de réagir directement les uns sur les autres et sur l'hydrogène libre, comme le prouvent les faits cités dans ce Mémoire et les observations que je compte publier prochainement.

Cependant les composés formés, s'ils étaient seuls, se décomposeraient en partie, dans les mêmes conditions de température, et souvent avec reproduction des mêmes corps qui sont susceptibles de leur donner naissance. En raison de cette tendance simultanée à deux réactions inverses, il se développe fréquemment un équilibre analogue à la dissociation et qui arrête la formation des combinaisons à un certain terme.

Mais ce terme ne représente pas un état définitif du système hydrocarboné mis en expérience. En effet, les produits les plus immédiats de ces réactions ne possèdent pas en général une stabilité suffisante pour subsister au delà de quelques instants, à moins qu'ils ne soient soustraits par un refroidissement rapide à l'influence destructrice de la température qui leur a donné naissance. De là résulent des composés nouveaux, souvent plus condensés et moins hydrogénés que les corps formés tout d'abord : j'en fournirai de nombreux exemples dans le Mémoire suivant.

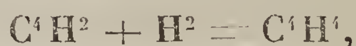
Ces nouveaux composés étant fréquemment susceptibles de décompositions inverses, il en résulte entre ces nouveaux

composés et l'hydrogène d'une part, entre chacun d'eux et chacun des corps primitifs d'autre part, enfin entre chacun des composés de seconde formation et chacun des produits immédiats des premières réactions, un équilibre transitoire, plus durable que le premier, mais plus compliqué, quoique toujours comparable à la dissociation. Un refroidissement rapide mettrait ce nouvel équilibre en évidence.

Mais si les corps entre lesquels il s'est produit demeurent en contact à la même température, ils continueront à réagir peu à peu les uns sur les autres, en développant lentement de nouveaux composés. On conçoit dès lors que l'état observé de pareils systèmes puisse devenir fort compliqué, en raison de la formation graduelle, et avec des vitesses inégales, de composés susceptibles d'exercer à leur tour des actions réciproques. Cependant cet état compliqué est la conséquence de lois générales très-simples et faciles à concevoir. Je reviendrai plus loin sur ces lois, lorsque j'aurai exposé un nombre suffisant d'expériences pour les établir. (*Voir* p. 468.) Quant à présent je vais continuer à exposer mes observations relatives à l'action de la chaleur sur les mélanges d'hydrogène et d'acétylène, sur l'éthylène, sur l'amylène, et sur l'hydrure d'amylène.

II. Action de l'hydrogène sur l'acétylène.

L'acétylène peut réagir sur l'hydrogène naissant, dans des conditions diverses que j'ai définies, de façon à engendrer l'éthylène



$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

ce carbure étant susceptible à son tour de s'hydrogéner et de produire l'hydrure d'éthylène,



$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

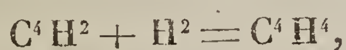
Je me suis demandé si ces mêmes réactions pourraient être provoquées entre l'hydrogène libre et l'acétylène libre.

En chauffant dans une cloche courbe de l'acétylène mélangé avec son volume d'hydrogène, j'ai, en effet, obtenu, au bout d'une demi-heure, 12 centièmes d'éthylène, avec disparition d'une partie de l'hydrogène.

Mais la réaction est moins nette que celle de l'hydrogène sur l'éthylène et réclame une discussion approfondie. En effet, les gaz qui résultent de l'action de la chaleur sur un mélange de 100 volumes d'acétylène et de 100 volumes d'hydrogène offraient la composition suivante dans mon expérience :

Acétylène	48
Éthylène..................	12
Hydrogène (contenant une trace d'hydrure d'éthylène).......	94

Le volume de l'éthylène formé (12) est ici beaucoup plus petit que celui de l'acétylène disparu (52) ; mais il est plus grand que celui de l'hydrogène disparu (6). Ce fait ne permet pas d'admettre que la formation de l'éthylène, par suite d'une combinaison entre l'acétylène et l'hydrogène



$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4,$$

représente la réaction fondamentale. Mais il s'explique parce qu'il s'est développé en même temps deux autres réactions : d'une part, la majeure portion de l'acétylène s'est changée directement en carbures polymériques, tels que la benzine $C^{12}H^6$; d'autre part, une petite quantité d'acétylène, ou plutôt des carbures polymères qui en dérivent, s'est résolue en carbone et hydrogène. J'ai en effet reconnu l'existence de ces deux réactions par des opérations directes, opérées sur l'acétylène libre, et qui seront exposées dans un autre Mémoire.

Or, 1° la transformation d'une partie de l'acétylène en polymères explique pourquoi le volume de l'éthylène produit est moindre que celui de l'acétylène disparu ;

2° La production de l'hydrogène libre aux dépens d'une

autre partie de l'acétylène explique pourquoi le volume de l'hydrogène libre qui a disparu dans notre expérience est inférieur à celui qui s'est fixé sur une troisième portion de l'acétylène pour le changer en éthylène : en effet une fraction de ce dernier emprunte son excès d'hydrogène à une fraction correspondante d'acétylène,



$$2C^4H^2 = C^4H^4 + C^4.$$

En définitive, trois réactions simultanées se sont produites, savoir : la combinaison de l'acétylène avec l'hydrogène libre, la transformation de l'acétylène en polymères, enfin la transformation de l'acétylène en éthylène et carbone. C'est là un exemple relativement assez simple des réactions multiples qui peuvent se développer à la fois, lorsque l'on fait agir la chaleur sur un composé organique, réactions dont la complexité rend souvent si difficile l'interprétation des actions pyrogénées.

Analyse des gaz. — Dans l'expérience qui vient d'être décrite, on obtient un gaz formé d'acétylène, d'éthylène, d'hydrogène et d'un peu d'hydrure d'éthylène. Indiquons comment on peut effectuer l'analyse d'un semblable mélange.

On commence par opérer, à l'aide du brome, la séparation de l'acétylène et de l'éthylène, et on analyse par combustion eudiométrique le résidu gazeux, formé dans le cas actuel par de l'hydrogène presque pur. L'analyse eudiométrique indique d'ailleurs, par le calcul, combien ce gaz renferme d'hydrure d'éthylène.

Mais le point délicat, c'est de reconnaître les proportions relatives d'acétylène et d'éthylène. Quoiqu'une telle analyse ne puisse pas être effectuée avec une très-grande rigueur, cependant on peut obtenir des résultats, certains au point de vue qualitatif, et approchés au point de vue quantitatif, en se conformant à la marche suivante.

On prend un certain volume du gaz primitif et on y ajoute,

par quantités successives et ménagées avec soin, du chlorure cuivreux ammoniacal. De temps en temps, on enlève le gaz avec la pipette Doyère, on le transvase et on essaye s'il précipite encore en rouge le réactif. Quand il a cessé de le précipiter, tout l'acétylène est absorbé; mais un peu d'éthylène, en outre, est entré en dissolution. On répète alors l'expérience, en profitant de ce premier essai pour employer le réactif cuivreux en quantité strictement nécessaire, ou plutôt en léger excès.

On détermine cette fois l'éthylène dans le résidu, à l'aide du brome. D'ailleurs on contrôle le résultat par les analyses eudiométriques du gaz (privé d'acétylène au préalable), avant et après l'action du brome. On acquiert ainsi la certitude de l'existence de l'éthylène.

Pour en fixer la proportion absolue, il est nécessaire d'ajouter au chiffre qui résulte de l'action du brome une petite correction, correspondante à la quantité d'éthylène qui a pu se dissoudre dans le réactif cuivreux, en même temps que l'acétylène. Cette dernière correction ne s'éloigne pas beaucoup de celle qui répondrait à la solubilité du gaz dans l'eau pure, puisque le sel cuivreux a été précipité au préalable par l'acétylène. Elle est d'autant moindre que le gaz analysé renferme moins d'éthylène, puisque l'action du dissolvant est proportionnelle à la quantité de chaque gaz contenue dans le mélange gazeux sur lequel il agit, toutes choses égales d'ailleurs. En tenant compte de ces circonstances, la correction relative à la solubilité de l'éthylène dans le réactif peut être rendue fort petite.

En tout cas, cette méthode est plus sûre, au point de vue qualificatif et même quantitatif, que celle qui consiste à faire l'analyse eudiométrique du mélange gazeux primitif, avant et après l'action du brome, mais sans faire intervenir le réactif cuivreux, et à calculer la composition du gaz absorbé en éthylène et acétylène, d'après la comparaison des deux systèmes d'équations eudiométriques.

III. Décomposition de l'éthylène.

L'action de la chaleur sur l'éthylène lui-même va fournir une autre preuve de la complexité des actions pyrogénées et permettre d'expliquer les légères irrégularités observées dans la réaction de l'hydrogène sur l'éthylène.

L'éthylène, en effet, chauffé dans une cloche courbe, à la température du ramollissement du verre, n'est pas absolument stable. Au bout d'une heure, une petite quantité de ce carbure, 13 centièmes se sont trouvés décomposés. Il s'était formé une trace d'acétylène, quelques carbures goudronneux et une proportion notable d'hydrure d'éthylène, C^4H^6.

La formation de ce dernier est corrélative de celle de l'acétylène et des carbures goudronneux,



$$2C^4H^4 = C^4H^2 + C^4H^6,$$

tous corps moins hydrogénés que l'hydrure d'éthylène.

Il me paraît évident que la décomposition propre de l'éthylène, chauffé en présence de l'hydrogène, c'est-à-dire dans les conditions où ces deux corps se combinent, doit être encore plus faible que lorsque l'éthylène est pur. Cependant il est important de la signaler, si on veut rendre compte des réactions secondaires qui se développent en même temps que la combinaison directe de l'hydrogène avec l'éthylène.

IV. Décomposition de l'amylène et de l'hydrure d'amylène.

Je me suis étendu avec un soin particulier sur les réactions que la chaleur exerce à l'égard de l'hydrure d'éthylène et de l'éthylène pur, ou mêlé d'hydrogène, parce que ces carbures offrent une composition simple et une grande stabilité, double circonstance qui permet d'éviter les réactions

trop compliquées. Mais je dois dire que ces mêmes phénomènes me paraissent caractériser une multitude d'autres réactions pyrogénées, que leur complexité soustrait à une étude aussi précise.

J'ai examiné, par exemple, l'action de la chaleur, dans les mêmes conditions, sur un couple de carbures appartenant aux mêmes séries, à savoir l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, et l'amylène, $C^{10}H^{10}$, pur ou mêlé d'hydrogène.

Les résultats ont offert la même signification générale.

En effet, d'une part l'hydrure d'amylène a fourni un mélange de carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, de carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, et d'hydrogène; et d'autre part l'amylène pur ou mêlé d'hydrogène a fourni deux ordres de carbures tout à fait semblables.

Cependant, sans parler d'une trace d'acétylène et de carbures goudronneux, les carbures éthyléniques et forméniques obtenus dans ces réactions n'ont pas présenté la même simplicité de composition que dans le cas de l'éthylène et de son hydrure.

En effet, dans un cas comme dans l'autre, j'ai trouvé parmi les gaz :

1° Des carbures facilement absorbables par le brome et par l'acide sulfurique, répondant à la formule $C^{2n}H^{2n}$, tous carbures dont l'équivalent et la condensation étaient supérieurs à ceux de l'éthylène (de C^6H^6 à $C^{10}H^{10}$);

2° De l'éthylène, C^4H^4, difficilement absorbable par l'acide sulfurique, mais facilement absorbable par le brome;

3° Des carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, très-solubles dans l'alcool ($C^{10}H^{12}$, C^8H^{10}, C^6H^8);

4° Des carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, moins solubles dans ce dissolvant (C^4H^6, C^2H^4).

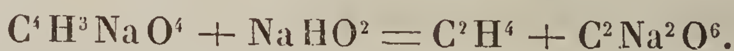
Au lieu de deux carbures définis, tels que l'un représente un hydrure de l'autre, on obtient donc cette fois une double série de carbures homologues, offrant entre eux la même relation généralisée. Malgré leur complexité, ces ré-

sultats n'en méritent pas moins quelque attention, parce qu'ils ont été observés sur des substances simples et de composition bien définie.

Formation simultanée des carbures homologues. — Je vais montrer que les faits précédents expliquent la formation simultanée des séries de carbures homologues dans les distillations sèches.

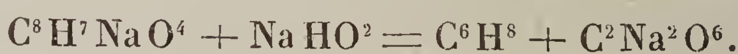
Examinons, par exemple, ce qui se passe dans la distillation sèche des sels des acides gras, tels que les acétates, les butyrates, les valérates, etc.

Les acétates, mêlés avec un excès d'alcali, fournissent comme produit principal du gaz des marais (formène), C^2H^4, obtenu en vertu d'une réaction régulière,



$$C^4H^3NaO^4 + NaHO^2 = C^2H^4 + C^2Na^2O^6.$$

Mais la même régularité ne s'observe plus dans la décomposition des sels homologues à équivalent plus élevé, tels que les butyrates, les valérates, etc. Les butyrates, par exemple, devraient fournir de l'hydrure de propylène, C^6H^8,



$$C^8H^7NaO^4 + NaHO^2 = C^6H^8 + C^2Na^2O^6.$$

Or, au lieu d'obtenir ce carbure à l'état de pureté, on obtient d'une part ses homologues, tels que l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, et le formène, C^2H^4, mêlés eux-mêmes avec de l'hydrogène, H^2; et d'autre part les carbures moins hydrogénés, tels que l'éthylène, C^4H^4, le propylène, C^6H^6, etc. (1).

La formation simultanée de ces carbures multiples s'explique aisément par les expériences directes sur l'hydrure d'éthylène, sur l'hydrure d'amylène et sur l'amylène que je viens d'exposer. En effet, l'hydrure de propylène, C^6H^8, produit normal de la réaction théorique, n'est pas stable à la température de la réaction. D'après les analogies de l'hy-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série (1857).

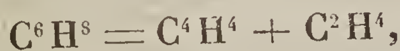
drure d'éthylène, l'hydrure de propylène se détruira donc en proportion plus ou moins considérable, en fournissant de l'hydrogène et du propylène,



$$C^6H^8 = C^6H^6 + H^2,$$

lesquels ont été réellement obtenus.

Une autre partie de l'hydrure de propylène, d'après les analogies de l'hydrure d'amylène son homologue, fournira de l'éthylène et du formène,



$$C^6H^8 = C^4H^4 + C^2H^4,$$

c'est-à-dire deux carbures, l'un homologue, l'autre moins hydrogéné, lesquels ont été réellement obtenus.

Enfin l'éthylène formé dans cette dernière réaction agira pour son propre compte sur l'hydrogène formé simultanément, et donnera naissance à l'hydrure d'éthylène,



$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

lequel a été réellement obtenu dans la décomposition des butyrols.

Sans pousser plus loin ces explications, on voit comment la formation simultanée des carbures homologues multiples, obtenus dans les conditions des distillations sèches peut être interprétée par des réactions régulières, observables sur les carbures d'hydrogène libres et entre ces carbures et l'hydrogène lui-même.

ACTION DE LA CHALEUR SUR QUELQUES CARBURES D'HYDROGÈNE,

PAR M. BERTHELOT.

Ayant été conduit par la suite de mes expériences à observer l'action de la chaleur sur l'acétylène, j'ai reconnu, non sans étonnement, que ce carbure se détruit avec une extrême facilité sous l'influence d'une haute température :

résultat en apparence contradictoire avec la stabilité extraordinaire qui est attestée par les conditions de la synthèse de l'acétylène, et par sa formation pour ainsi dire universelle sous cette même influence de la chaleur. L'explication de ce paradoxe peut être trouvée, en examinant de plus près l'action de la chaleur sur l'acétylène et sur divers autres carbures d'hydrogène, soit purs, soit mélangés entre eux, soit enfin mis en présence de certains corps étrangers. Le résultats de ces expériences conduisent d'ailleurs à des idées nouvelles, tant sur la thermochimie en général que sur les actions réciproques des carbures d'hydrogène.

I. Action de la chaleur sur l'acétylène.

1. En chauffant l'acétylène pur, dans une cloche courbe, sur le mercure, à la température de ramollissement du verre vert, on voit ce gaz diminuer peu à peu de volume. En même temps des produits goudronneux apparaissent. Cependant, si l'on ne porte pas la chaleur au point le plus élevé, ou si l'on ne prolonge pas son action au delà de quelques minutes, la transformation est à peine sensible. Mais en chauffant plus fort et plus longtemps, elle devient à peu près totale.

Dans une expérience, au bout d'une demi-heure, 97 centièmes de l'acétylène primitif avaient disparu, 3 centièmes seulement subsistant.

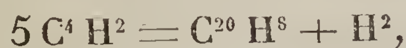
La presque totalité des éléments de l'acétylène se retrouve dans les produits liquides et fixes de la réaction. Ces derniers consistent surtout en divers carbures polymères de l'acétylène, tels que la benzine, produit principal, $3C^4H^2 = C^{12}H^6$, le styrolène, $4C^4H^2 = C^{16}H^8$, etc. Je reviendrai sur ces polymères dans un Mémoire spécial (1).

Le résidu est principalement formé d'hydrogène, renfer-

(1) Voir *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 479.

mant 2 centièmes d'éthylène et un peu d'hydrure d'éthylène. Ajoutons enfin, pour ne rien omettre, qu'il se forme encore une trace de naphtaline et un peu de charbon, corrélatifs de l'hydrogène libre qui constitue la plus grande partie du résidu gazeux.

2. J'ai également étudié l'action d'une température plus haute et moins prolongée sur l'acétylène. Ce gaz, dirigé à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, se décompose presque complétement en charbon, qui se dépose, et en hydrogène, qui se dégage. Une trace d'acétylène résiste. Cependant une faible partie donne naissance, d'une part, à de la naphtaline cristallisée,



$$5\,C^4\,H^2 = C^{20}\,H^8 + H^2,$$

et à une trace insensible de goudron qui se condensent, et, d'autre part, à de l'éthylène et à du gaz des marais qui passent, mêlés avec l'hydrogène, et qui constituent environ la dixième partie du gaz dégagé.

Il résulte de cette observation que l'acétylène n'est point stable au rouge vif, à moins d'être mélangé avec une énorme proportion de gaz étranger. Lorsque cette condition est remplie, il résiste d'ailleurs mieux qu'aucun autre gaz hydrocarboné.

3. La transformation de l'acétylène chauffé dans une cloche courbe s'opère d'une manière toute différente, selon qu'elle a lieu isolément ou en présence de divers autres corps.

En présence du charbon, par exemple (coke éteint sous le mercure), j'ai trouvé que la disparition de l'acétylène était à peu près aussi rapide que lorsque ce gaz est isolé. Mais les produits sont différents : le volume gazeux a changé à peine dans mon expérience, et le résidu gazeux était constitué par de l'hydrogène à peu près pur. En d'autres termes, en présence du charbon, le gaz hydrocarburé se résout principalement en ses éléments.

Cette influence du charbon mérite d'autant plus d'être remarquée, que la présence de ce corps est à peu près inévitable dans toutes les réactions pyrogénées où l'acétylène prend naissance. La destruction à peu près complète que l'acétylène éprouve au rouge vif paraît déterminée principalement par la présence du charbon déposé dans les tubes.

Pour expliquer cette première formation de charbon, on peut admettre que la décomposition de l'acétylène, au rouge vif, commence à s'opérer suivant le même mécanisme qu'au rouge naissant, c'est-à-dire par une condensation polymérique successive, suivie de la résolution des derniers polymères en éléments.

4. Parmi les métaux proprement dits que j'ai étudiés, le fer exerce l'influence la plus intéressante. Il détermine la destruction complète de l'acétylène, à une température bien plus basse et à une vitesse plus grande que lorsque le gaz est seul. De là résultent, d'une part, du charbon et de l'hydrogène, dont le volume a été trouvé voisin de la moitié de celui de l'acétylène détruit, et, d'autre part, des carbures empyreumatiques, différents de ceux qui se forment par l'action de la chaleur seule sur le même gaz.

5. L'acétylène, mélangé avec son volume d'azote, ou d'oxyde de carbone, ou de gaz des marais, ou d'hydrure d'éthylène, se transforme un peu plus lentement que s'il était seul, et sans paraître donner lieu à des phénomènes spéciaux.

Dans tous les cas, la quantité transformée est à peu près proportionnelle à la durée de la chauffe.

L'acétylène, mêlé avec son volume d'hydrogène, se transforme de même, c'est-à-dire un peu plus lentement que s'il était libre. En outre, il donne lieu à une proportion beaucoup plus grande d'éthylène, l'hydrogène entrant en combinaison avec l'acétylène à cette température,



$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

J'ai développé ces résultats dans le Mémoire précédent.

6. Je rappellerai, en terminant, mes observations relatives à la condensation que l'acétylène libre éprouve à froid sous l'influence prolongée de l'acide sulfurique concentré, comme à 250 degrés sous l'influence du chlorure de zinc (1). Je rappellerai également les condensations probables de l'acétylène naissant, produit aux dépens du formène tribromé, C^2HBr^3, de la vapeur d'alcool et de celle de l'acide acétique. En effet, j'ai expliqué par ces dernières condensations la formation de la benzine, $C^{12}H^6$, qui dérive réellement de ces divers composés (2). La formation directe et en grande quantité de la benzine au moyen de l'acétylène libre, peut être regardée comme la démonstration rigoureuse de cette interprétation (3).

Les faits que je viens d'exposer permettent d'expliquer la transformation de l'acétylène par la chaleur. Cette transformation n'est pas comparable aux phénomènes de dissociation, car elle ne résulte pas d'une destruction immédiate de l'affinité qui tient réunis le carbone et l'hydrogène; mais elle s'effectue suivant un mécanisme bien différent, et qui n'est nullement incompatible avec la grande stabilité de l'acétylène. Ce que la chaleur détermine d'abord ici, au rouge naissant, ce n'est pas une décomposition, c'est au contraire une combinaison d'un ordre plus élevé, développée par l'union réciproque de plusieurs molécules d'acétylène (3),



$$3\,C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Le même mécanisme me semble présider à un grand nombre de réactions pyrogénées, quoi qu'il soit rarement aussi net que dans le cas de l'acétylène.

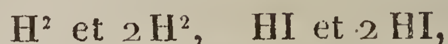
La tendance de l'acétylène à engendrer des carbures polymères me paraît être une conséquence naturelle de sa

(1) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 307; Gauthier-Villars, 1864.

(2) Même ouvrage, p. 309 et 315.

(3) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 479.

composition. Au même titre que ce carbure fondamental peut fixer soit 4, soit 8 volumes d'hydrogène ou d'hydracide,



$$H^2 \text{ et } 2H^2, \quad HI \text{ et } 2HI,$$

ce même carbure peut se combiner avec les carbures d'hydrogène en général, comme je le montrerai dans la troisième partie de ce Mémoire, et spécialement avec un carbure identique à lui-même d'où résulte un polymère, tel que la benzine. Ce résultat est une application particulière de la théorie générale des corps polymères que j'ai déjà développée à plusieurs reprises (1).

Lorsque l'on soumet les corps ainsi condensés à l'influence d'une température beaucoup plus élevée, telle que le rouge vif, tantôt ils reprennent leur état primitif; tantôt ils éprouvent pour leur propre compte de nouvelles condensations, transformations et décompositions, sans repasser par l'état initial, parce que le genre de travaux qui doivent être accomplis pour reproduire cet état ne s'effectue pas d'une manière nécessaire. On verra tout à l'heure des exemples de ces divers modes de décomposition, en examinant l'action de la chaleur sur les polymères de l'acétylène, tels que la benzine et le styrolène.

Ainsi prennent naissance d'abord l'hydrogène et des carbures plus condensés, de plus en plus riches en carbone, comme le prouve la formation de la naphtaline aux dépens de l'acétylène, et comme on le montrera bientôt plus nettement encore en parlant de la décomposition pyrogénée de la benzine; puis vient un charbon encore hydrogéné, représentant extrême de cette condensation progressive.

Le charbon et l'hydrogène apparaissent donc comme les résultats ultimes de la destruction, non de l'acétylène lui-même, mais des carbures condensés qui en dérivent. Le charbon, d'ailleurs, une fois produit, semble exercer

---

(1) *Leçon sur l'isomérie*, p. 19; chez Hachette.

une action propre pour déterminer, par son contact, la résolution immédiate de l'acétylène en éléments, ce que j'explique de la manière suivante : Au même titre que les carbures très-condensés ont la propriété de se combiner à l'acétylène avec séparation d'hydrogène (*voir* plus loin), le charbon hydrogéné réagirait sur ce carbure et s'unirait à son carbone, en donnant lieu à une séparation d'hydrogène.

Quoi qu'il en soit, la décomposition de l'acétylène a lieu selon deux phases successives, savoir : la condensation polymérique, puis la résolution graduelle des polymères en éléments. Entre ces deux phases du phénomène, la première, condensation polymérique, est surtout manifeste et prédomine au rouge naissant; tandis qu'au rouge vif on n'observe guère que le résultat final de la deuxième phase, résolution des polymères en éléments.

Tels sont les faits et les théories qui permettent de comprendre la décomposition de l'acétylène par la chaleur.

II. Action de la chaleur sur le formène, la benzine, le styrolène, le phényle, etc.

J'ai fait diverses expériences relatives à l'action que la chaleur exerce sur les carbures d'hydrogène les plus simples et les plus répandus. Signalons les résultats de ces observations.

1. *Formène.*

1. Le *formène*, C^2H^4, chauffé dans une cloche courbe pendant un quart d'heure, résiste presque complétement, sauf la production d'une trace d'acétylène. J'ai déjà dit ailleurs (1) que ce même formène, chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, produit de l'acétylène, de la naphtaline et des carbures goudronneux. Il éprouve donc, comme l'acétylène, une suite de condensations moléculaires.

(1) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 284 et 322.

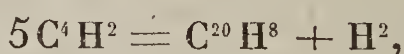
Mais ces condensations ne représentent pas des transformations polymériques. En effet, le formène, carbure saturé, ne saurait donner naissance à des polymères (1). Sous l'influence de la chaleur, il perd de l'hydrogène, au moment même où il se transforme en carbures plus condensés.

On peut admettre que cette condensation produit d'abord de l'acétylène



$$2\,C^2H^4 = C^4H^2 + 2\,H^2;$$

puis une partie de ce dernier, se condensant à son tour, engendre la naphtaline



$$5\,C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2,$$

et les produits goudronneux, par un mécanisme analogue et conformément aux résultats généraux développés dans la première partie de ce Mémoire.

2. L'action de la chaleur sur l'*éthylène* et sur l'*hydrure d'éthylène* a été développée dans un Mémoire spécial qui précède celui-ci. J'ai montré qu'il s'établit au rouge sombre, entre l'hydrogène et l'éthylène, d'une part, et l'hydrure d'éthylène, d'autre part, un équilibre comparable aux phénomènes de dissociation.

Toutefois, si l'on prolonge trop longtemps l'action de la chaleur, cet équilibre est troublé par l'intervention d'un phénomène secondaire, celui des condensations moléculaires. Peu à peu l'éthylène et son hydrure se changent en produits condensés, liquides et goudronneux, qui sortent du cercle primitif des réactions de dissociation et en troublent l'accomplissement régulier.

Au rouge naissant et avec les gaz précédents, le développement de ces condensations moléculaires est beaucoup plus lent que celui des réactions de dissociation, circonstance qui permet de mettre celles-ci en évidence. Au rouge

---

(1) *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société Chimique de Paris, p. 22; chez Hachette, 1866.

vif, au contraire, les résultats se compliquent, parce que les produits condensés prennent naissance et se détruisent presque instantanément.

On peut admettre encore ici l'intervention de l'acétylène, comme intermédiaire nécessaire des condensations. En effet ce carbure se forme par une réaction simple, lors de la décomposition de l'éthylène au rouge vif,



$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

3. Jusqu'ici j'ai parlé seulement des carbures d'hydrogène les plus simples : les carbures plus compliqués, tels que les *homologues de l'éthylène, de l'acétylène et de l'hydrure d'éthylène,* donnent lieu à des réactions plus complexes. En effet :

1° La chaleur tend à les résoudre dans les carbures plus simples qui peuvent être regardés comme leurs générateurs. C'est ce qui résulte des faits déjà connus et des observations citées dans mon précédent Mémoire relativement à la destruction de l'amylène et de l'hydrure d'amylène;

2° En même temps la chaleur décompose une partie des carbures, tant primitifs que dérivés, en hydrogène et carbures moins hydrogénés;

3° Enfin, la chaleur provoque sur les divers carbures, tant primitifs que dérivés, des phénomènes de condensation moléculaire.

La résolution en éléments représente le résultat final de ces condensations et de ces déshydrogénations.

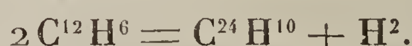
Ces divers phénomènes peuvent être observés avec la benzine et le styrolène, tous deux polymères de l'acétylène.

II. *Benzine.*

La *benzine,* $C^{12}H^6$, chauffée dans une cloche courbe, donne déjà des indices de décomposition lente avec dégage-

ment gazeux. Mais elle ne se détruit d'une manière nette que sous l'influence d'une température plus élevée. Dirigée à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, sur une longueur de 35 centimètres, avec une vitesse correspondant à la vaporisation d'un gramme de matière par minute environ, la benzine résiste en partie, et se détruit en partie, avec formation d'hydrogène et de divers carbures définis, rattachés à la benzine par des relations très-simples.

1. *Phényle.* — Le principal produit de cette réaction est un beau carbure cristallisé, identique avec le phényle, $C^{24}H^{10}$ ou $(C^{12}H^5)^2$, et dérivé de la réunion de deux molécules de benzine avec perte d'hydrogène :



$$2C^{12}H^6 = C^{24}H^{10} + H^2.$$

On sait que le phényle a déjà été obtenu par M. Fittig, au moyen du sodium et de la benzine bromée.

Voici comment on l'isole, dans le cas qui nous occupe :

On rectifie les liquides condensés, produits par l'action de la chaleur sur la benzine, et on recueille séparément la matière qui passe entre 250 et 300 degrés, laquelle se concrète en une masse cristalline. On la comprime entre des feuilles de papier buvard, puis on la rectifie de nouveau, cette fois à la température de 250 degrés. Enfin on fait recristalliser ce dernier corps dans l'alcool.

Je me suis assuré de l'identité du phényle pyrogéné avec le phényle obtenu au moyen du sodium, par un examen comparatif très-attentif, fondé sur des caractères multipliés, parmi lesquels je citerai les suivants :

1° Point d'ébullition, 250 degrés.

2° Point de fusion, 70 degrés.

3° Cristallisation du carbure, tant par la fusion que par le refroidissement d'une solution alcoolique faite à chaud, en magnifiques lamelles brillantes et analogues au blanc de baleine.

4° Cristallisation du carbure, au moyen de l'évaporation spontanée du liquide brut obtenu par l'action de la chaleur sur la benzine, d'une part, ou par la réaction du sodium sur la benzine bromée, d'autre part. Une seule goutte de ce liquide, projetée à la surface d'un morceau de bois (ou de tout autre corps poreux), ne tarde pas à donner naissance à une foule de paillettes irisées et micacées, qui se dressent avec un éclat singulier, et qui ne ressemblent à aucun autre corps.

5° La solution alcoolique de phényle faite à chaud, puis refroidie, demeure pendant quelque temps à l'état de sursaturation : on détermine immédiatement la cristallisation au moyen d'une baguette portant à son extrémité quelques cristaux déjà formés dans une solution analogue. Ce caractère appartient au phényle pyrogéné, comme au phényle obtenu par le sodium.

6° On peut tirer de là une preuve singulièrement précise de l'identité des deux corps. On sait, en effet, que la propriété de faire cristalliser une liqueur sursaturée est spécifique des cristaux de la substance dissoute. Or, le phényle pyrogéné fait cristalliser les solutions sursaturées du phényle préparé avec le sodium, et réciproquement. J'insiste sur cette propriété : c'est une application d'une méthode délicate et sûre pour discuter l'identité des corps, toutes les fois que ceux-ci sont susceptibles de sursaturation (1).

Venons aux caractères chimiques proprement dits, tels que :

7° Formation du composé nitré, cristallisé et très-caractéristique, découvert par M. Fittig, dans les conditions décrites par ce savant (2) et que j'ai reproduites sur mon carbure et sur le phényle dérivé de la benzine bromée.

---

(1) Il est entendu que le contact d'une baguette bien propre ne doit produire aucun effet. La méthode n'est en défaut que pour des cas très-spéciaux, tels que celui de certains corps isomorphes.

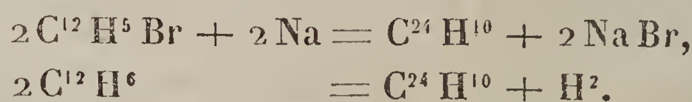
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 276; 1862.

8° Réaction du potassium, avec formation d'un composé brunâtre, analogue à l'acétylure de potassium. Cette réaction appartient également à la naphtaline, au rétène, au cumolène et à divers autres carbures pyrogénés.

9° Absence d'action d'une solution alcoolique d'acide picrique, *saturée à froid,* sur une solution alcoolique de phényle, également *saturée à froid.* Cette absence de réaction, dans les conditions ci-dessus définies, distingue immédiatement le phényle de la naphtaline, avec laquelle il présente une grande analogie de propriétés. En effet, la solution alcoolique de naphtaline, saturée à froid, et mêlée avec la solution alcoolique d'acide picrique, saturée de même à froid, donne lieu immédiatement à un précipité caractéristique, cristallisé en belles aiguilles jaunes, et découvert par M. Fritzsche.

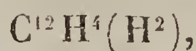
10° On peut également *dissoudre le phényle à chaud dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid,* sans que la liqueur refroidie laisse déposer aucune combinaison spéciale : les belles lamelles du phényle reparaissent seules dans cette circonstance. Ce nouveau caractère négatif distingue le phényle, non-seulement de la naphtaline, mais aussi de l'anthracène et de divers autres carbures qui forment des combinaisons picriques définies, dans les dernières conditions précisées ci-dessus.

D'après ces faits, la benzine, sous l'influence de la chaleur rouge, donne naissance au phényle, c'est-à-dire au même carbure qui a été obtenu d'abord en décomposant la benzine bromée par le sodium :



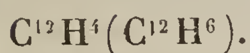
$$2C^{12}H^5Br + 2Na = C^{24}H^{10} + 2NaBr,$$
$$2C^{12}H^6 = C^{24}H^{10} + H^2.$$

Je représente ce carbure comme engendré par la substitution d'une molécule de benzine, $C^{12}H^6$, à un volume gazeux égal d'hydrogène, H^2, dans une autre molécule de benzine :



$$C^{12}H^4(H^2),$$

la benzine engendrant ainsi le phényle



$$C^{12}H^{5}(C^{12}H^{6}).$$

La formation du phényle par l'action de la chaleur constitue un résultat auquel j'attache quelque importance théorique, comme établissant une étroite analogie entre les réactions pyrogénées et celles que l'on détermine à une température plus basse, au moyen des corps chlorés ou bromés et des métaux alcalins.

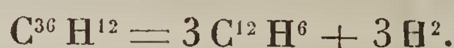
Cette formation pyrogénée du phényle est si nette et si abondante, qu'elle me paraît constituer, pour ce carbure remarquable, une méthode de préparation plus rapide et plus économique que celle qui repose sur l'emploi du sodium et de la benzine bromée.

2. *Chrysène.* — Mais poursuivons l'examen des produits obtenus par l'action de la chaleur sur la benzine. Entre la benzine inaltérée et le phényle qui en dérive, il n'existe absolument aucun corps de volatilité intermédiaire, comme je m'en suis assuré par une suite méthodique de distillations, opérées sur de grandes quantités de matière. Mais après le phényle et au-dessus de 360 degrés, distille un autre carbure jaunâtre, beaucoup moins volatil, analogue à une cire. Ce corps, par des compressions et des dissolutions alcooliques réitérées, se décolore et devient fusible vers 200 degrés. Il est très-peu soluble dans l'alcool et même dans l'éther froid; il se dépose de ses solutions bouillantes avec une apparence floconneuse. Cependant, si l'on examine le dépôt au microscope, on le trouve constitué par une foule de petites lamelles en forme de fers de lance, c'est-à-dire de losanges aigus à arêtes courbes.

J'ai examiné la réaction de ce carbure sur l'acide picrique. En mélangeant les solutions alcooliques des deux corps saturées à froid, on n'obtient aucun précipité. Mais si l'on dissout le chrysène à chaud dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid, il se produit par

refroidissement un précipité d'un aspect spécial. Ce précipité, examiné sous le microscope, a été trouvé formé par deux espèces de cristaux : les uns sont du chrysène inaltéré, les autres de très-petites aiguilles jaunes, assemblées en forme de houppes, et qui n'ont rien de commun, soit avec les grandes et belles aiguilles jaunes constellées de la combinaison naphtalique, soit avec les belles et grandes aiguilles rouges qui forment la combinaison picrique de l'anthracène.

Par l'ensemble de ses propriétés, le carbure que j'ai obtenu au moyen de la benzine se rapproche du carbure, encore mal connu, que l'on désigne sous le nom de *chrysène* (1). Dans ce carbure le rapport du carbone à l'hydrogène est celui de 18 à 1 en poids, et son point d'ébullition est voisin de celui du mercure, double circonstance qui me porte à le représenter par la formule $C^{36}H^{12}$. Il dérive de la benzine par une relation analogue à celle du phényle, mais un peu plus compliquée :



$$C^{36}H^{12} = 3\,C^{12}H^{6} + 3\,H^{2}.$$

C'est donc un polymère, $(C^{12}H^{4})^{3}$, du carbure non condensé et inconnu qui répondrait à la formule $C^{12}H^{4}$ (phénylène).

3. *Benzérythrène.* — Après le chrysène, et à une température encore plus haute, vers le rouge sombre, distille, sous forme de vapeurs jaunes, un carbure orangé, solide et

(1) Le nom de *chrysène* a été donné d'abord par Laurent à un carbure extrait du goudron de houille. Mais l'examen du produit préparé d'après les indications de ce savant montre qu'il renferme une très-grande quantité d'anthracène, mélangé avec d'autres substances. Depuis, on a réuni sous le même nom de *chrysène* (Gmelin, t. VII) divers carbures obtenus vers la fin de la distillation de plusieurs produits pyrogénés et qui ne sont pas non plus parfaitement définis, ni par leurs propriétés, ni par leur origine. Je propose de réserver le nom de *chrysène* au carbure décrit dans le texte, dont l'origine est au contraire complétement déterminée et qu'il est facile de reproduire à volonté. Il me paraît d'ailleurs former la portion essentielle des divers corps que je viens de rappeler.

résineux, semblable à la colophane, et que je désignerai sous le nom de *benzérythrène*.

Ce corps est presque insoluble dans l'alcool, même bouillant; cependant il s'en dissout une trace qui rend le liquide fluorescent. Cette dissolution, saturée à froid, ne précipite pas la solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid. Mais si l'on fait bouillir le benzérythrène avec cette dernière solution, il se forme par le refroidissement de la liqueur un composé qui se sépare en flocons d'un jaune brunâtre. Ces flocons, examinés au microscope, apparaissent comme constitués par des amas de granulations moléculaires, d'une extrême ténuité.

4. *Bitumène.* — Enfin la petite cornue qui contient les derniers résidus peut être portée au rouge naissant, à l'aide de la flamme d'un bec de Bunsen : elle retient encore à cette température un carbure noirâtre, goudronneux et liquide, lequel ne distille pas sensiblement à cette température. Par le refroidissement, il devient solide, à la façon d'un bitume brillant et fragile. Je désignerai ce corps sous le nom de *bitumène*.

Le bitumène est presque insoluble dans l'éther et dans divers dissolvants. Cependant, traité par l'éther bouillant, il le colore en jaune, en produisant une solution extrêmement fluorescente, dont l'évaporation laisse une mince pellicule, à reflet cuivreux et métallique. Ce caractère contraste avec l'opacité de la substance prise en masse. On voit d'ailleurs que la décomposition de la lumière par le bitumène est analogue à celle que produisent les matières colorantes et les métaux eux-mêmes.

Les divers carbures accessoires que je viens de signaler sont difficiles à définir complétement, dans l'état actuel de la science. Tout ce que l'on peut affirmer, c'est qu'ils sont engendrés par la réunion d'un nombre croissant de molécules de benzine, condensées avec perte d'hydrogène. La netteté de leur origine et leur tendance systématique vers

l'état de charbon hydrogéné en font le principal intérêt.

Au contraire, le styrolène, la naphtaline et l'anthracène ne se rencontrent pas, même en petite quantité, parmi les produits pyrogénés de la benzine pure, dans les conditions ménagées où je me suis placé. C'est là une circonstance fort importante, que j'ai vérifiée avec soin, par l'étude de grandes quantités de matière (1), et sur laquelle je reviendrai en parlant de l'action de la chaleur sur les homologues de la benzine. On ne rencontre pas davantage, parmi les produits pyrogénés de la benzine, ni les homologues de cette substance, ni les carbures des autres séries en proportion sensible.

Il me reste à parler maintenant des gaz formés en même temps que le phényle et les autres carbures signalés tout à l'heure. Les gaz dégagés aux dépens de la benzine sont constitués par de l'hydrogène à peu près pur, conformément aux équations ci-dessus. Une certaine quantité de charbon et une trace d'acétylène prennent naissance simultanément.

Analyse des gaz.

Dans l'analyse des gaz fournis au rouge par la benzine, j'ai rencontré une complication assez inattendue; je veux parler de la présence d'une trace d'hydrogène sulfuré. Cet hydrogène sulfuré donne lieu à un précipité noir avec le chlorure cuivreux ammoniacal, et masque ainsi la réaction ordinaire de l'acétylène. Aussi avais-je méconnu d'abord la présence d'une trace d'acétylène dans cette circonstance.

J'ai constamment rencontré l'hydrogène sulfuré parmi les produits de la destruction au rouge des divers échantillons de benzine sur lesquels j'ai opéré; il dérive d'une trace de produit sulfuré volatil, contenu dans cette substance, et qui provient sans doute du soufre contenu dans la houille elle-même.

---

(1) L'emploi des réactions de l'acide picrique est très-précieux pour les vérifications de cette nature.

Quelques indications sur l'analyse des gaz dégagés dans cette réaction me paraissent utiles à présenter, d'autant plus que ces gaz renferment une grande quantité de vapeur de benzine, laquelle apporte une difficulté spéciale aux analyses. Cette difficulté mérite d'autant plus d'être signalée qu'elle existe également pour les gaz d'éclairage en général; et elle rend inexacts, à mon avis, tous les calculs eudiométriques qui ont été employés jusqu'ici pour en établir la composition rigoureuse.

Voici le motif de cette incertitude. La benzine possède une tension de vapeur considérable à la température ordinaire ($0^m,076$ à 20 degrés, d'après M. Regnault). Sa présence dans un gaz, si l'on n'y prenait garde, pourrait faire supposer à la fois la présence des carbures absorbables par le brome, tels que les carbures éthyléniques et celle des carbures forméniques.

En effet, si l'on traite un gaz chargé de vapeur de benzine par le brome, comme il conviendrait de le faire pour absorber l'éthylène et ses analogues, le brome absorbe lentement la vapeur de benzine. Mais au bout de quelques minutes, l'action n'est pas encore complète : le gaz a diminué de volume, sans avoir été dépouillé de la totalité de la vapeur hydrocarbonée. Pour éliminer celle-ci, il faut traiter le gaz une seconde fois par le brome, traitement qui suffit le plus souvent. Mais si on le négligeait, on serait porté à attribuer la première absorption produite par le brome à l'éthylène ou à un carbure analogue, le carbure qui demeure mêlé au résidu gazeux étant identifié avec un carbure forménique, dans les calculs eudiométriques.

L'action de l'acide sulfurique concentré sur le gaz primitif ne serait pour ainsi dire d'aucun secours pour lever la difficulté, parce que cet acide n'agit guère à froid sur la vapeur de benzine.

Enfin les calculs fondés sur la comparaison des analyses eudiométriques, seront en général incertains dans cette cir-

constance, parce que la vapeur de benzine ne se trouve pas contenue dans les gaz d'éclairage en proportion suffisante pour révéler nettement sa composition par le calcul, à travers les erreurs inévitables d'expérience, et surtout lorsque les gaz renferment en outre des corps hydrocarbonés, autres que la benzine.

Pour lever ces difficultés, éliminer la benzine et rendre possible l'analyse des gaz proprement dits auxquels elle est mélangée, je ne connais que deux procédés, assez incommodes d'ailleurs. L'un de ces procédés consiste à agiter le gaz avec le quart de son volume d'huile grasse ordinaire : la vapeur de benzine est absorbée à peu près complétement. Malheureusement les gaz facilement condensables sont en même temps dissous en partie.

L'autre procédé donne lieu à une élimination plus complète de la benzine. Il consiste à faire agir sur le gaz, pendant quelques minutes, l'acide azotique fumant, lequel sépare et dissout entièrement la benzine, en la changeant en nitrobenzine, dont la tension de vapeur est négligeable. La formation de la nitrobenzine offre encore cet avantage de caractériser nettement la benzine, surtout si on transforme ultérieurement la nitrobenzine en aniline et matière colorante bleue.

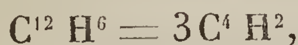
Voici comment on peut opérer la séparation de la vapeur de benzine au moyen de l'acide azotique. On remplit sur le mercure un flacon de 300 à 500 centimètres cubes, bouché à l'émeri, avec le gaz que l'on se propose d'analyser. On a soin de ne laisser dans le flacon aucune portion de mercure, autant que faire se peut. On retourne le flacon, on le débouche et on y verse aussitôt 2 ou 3 centimètres cubes d'acide azotique fumant. On bouche rapidement et on abandonne le tout pendant quelques minutes. Cela fait, la benzine étant changée en nitrobenzine, on ouvre le flacon sur l'eau, on transvase le gaz dans une éprouvette, on l'agite avec un alcali, et on procède ensuite à son analyse comme

à l'ordinaire, en se tenant en garde seulement contre les petites quantités des oxydes de l'azote qu'il peut alors contenir.

En procédant ainsi (1), on peut reconnaître et caractériser avec certitude la présence des gaz hydrocarbonés proprement dits, dans un mélange qui renferme de la vapeur de benzine, circonstance qui se présente très-souvent pour les gaz pyrogénés, et notamment pour les gaz de l'éclairage.

Revenons à la décomposition de la benzine elle-même, à la température rouge. Cette décomposition fournit, comme produits principaux, des carbures condensés avec perte d'hydrogène, comme il a été dit, ce qui répond à deux des modes généraux d'action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène.

Au contraire, le troisième mode ne s'applique que sur une très-petite échelle; car le générateur primitif de la benzine, l'acétylène, dont elle est un polymère,



$$C^{12}H^{6} = 3C^{4}H^{2},$$

ne reparaît qu'en proportion pour ainsi dire inappréciable. Cette proportion est si faible, que je l'avais d'abord méconnue, comme il a été dit.

III. *Styrolène.*

A ce point de vue, le *styrolène*, autre polymère de l'acétylène,



$$C^{16}H^{8} = 4C^{4}H^{2},$$

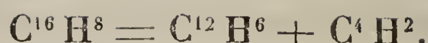
donne des résultats plus nets.

1. Le styrolène, en effet, dirigé à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, se décompose en benzine et

---

(1) On reconnaît aisément la présence de ces oxydes, et surtout du bioxyde d'azote, lorsqu'il s'en est formé, au moyen du sulfate ferreux. Ce réactif absorbe, comme on le sait, le bioxyde d'azote en se colorant. Je n'ai pas observé qu'il y eût formation de protoxyde d'azote, dont l'élimination serait plus difficile.

acétylène :



$$C^{16}H^{8} = C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2}.$$

La benzine constitue la partie principale des produits volatils de cette réaction, mélangée avec du styrolène inaltéré et quelques carbures plus condensés. L'acétylène se retrouve en partie à l'état libre et en partie sous la forme des produits qui dérivent de sa condensation.

2. *Styrolène et hydrogène.* — On obtient également de la benzine en chauffant pendant une heure, au rouge, un tube de verre scellé, rempli d'hydrogène et renfermant quelques gouttes de styrolène. La benzine obtenue peut être caractérisée très-nettement par ses transformations successives en nitro-benzine, aniline et matière colorante bleue, même en opérant sur les petites quantités obtenues dans les conditions ci-dessus. Dans ces mêmes conditions, au contraire, l'acétylène ne reparaît pas, une portion étant changée en éthylène à l'état naissant par l'hydrogène, et une autre en benzine, son polymère, à cause de la longue durée de l'expérience.

En définitive, deux réactions simultanées se développent ici : l'une est la réaction de l'hydrogène sur le styrolène, elle régénère de la benzine et de l'éthylène,



$$C^{16}H^{8} + H^{2} = C^{12}H^{6} + C^{4}H^{4},$$

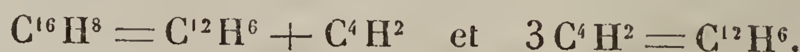
elle ne porte que sur une portion de l'hydrogène mis en expérience et dont la majeure partie demeure libre.

L'autre réaction consiste dans le dédoublement du styrolène en benzine et acétylène, lequel se change lui-même en benzine. Le résultat total de cette dernière suite de réactions est représenté par l'équation suivante :



$$3\,C^{16}H^{8} = 4\,C^{12}H^{6},$$

obtenue par la superposition de



$$C^{16}H^{8} = C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2} \quad \text{et} \quad 3\,C^{4}H^{2} = C^{12}H^{6}.$$

On remarquera ici la différence qui existe entre les réac-

tions opérées dans des tubes de verre scellés et les réactions opérées dans des tubes de porcelaine traversés par un courant de vapeur. Dans les premières, on agit sur un poids de matière peu considérable, maintenu pendant très-longtemps à une même température. Tandis que dans les secondes on opère sur un poids de matière beaucoup plus considérable, mais soumis à l'action de la chaleur pendant un temps très-court. Aussi, pour produire les mêmes réactions, dans un tube de porcelaine, est-il nécessaire de recourir à une température beaucoup plus élevée que dans un tube de verre scellé.

IV. *Phényle.*

Le phényle fournit un exemple de dédoublement, avec condensation polymérique de l'un des produits de la réaction. En effet, ce corps, chauffé pendant une heure dans un tube de verre scellé et rempli d'hydrogène, se décompose en benzine et chrysène,



$$3C^{24}H^{10} = 2C^{12}H^{6} + C^{36}H^{12};$$

ce qui répond au dédoublement du phényle, $C^{12}H^{4}(C^{12}H^{6})$, en :



$$C^{12}H^{6} + C^{12}H^{4},$$

le carbure $C^{12}H^{4}$ (phénylène) se changeant au même moment dans son polymère $(C^{12}H^{4})^{3}$, le chrysène. Une partie du phényle demeure d'ailleurs inaltérée.

Quand la réaction est accomplie, on constate la benzine par ses réactions ordinaires ; le chrysène peut être isolé par les dissolvants.

III. Action de la chaleur sur les carbures mélangés.

La théorie que j'ai exposée sur les causes générales de la condensation de l'acétylène en carbures polymériques, par suite de la combinaison de ce carbure avec lui-même (*voir* p. 449), conduit à essayer la réaction de l'acétylène sur

les autres carbures d'hydrogène, et spécialement sur les carbures incomplets, c'est-à-dire susceptibles de fixer également l'hydrogène libre ou naissant pour leur propre compte.

I. *Acétylène et éthylène.*

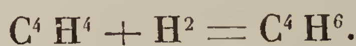
En chauffant volumes égaux d'acétylène et d'éthylène, dans une cloche courbe, à la température de ramollissement du verre, j'ai constaté, en effet, que les deux gaz disparaissent à la fois. Au bout d'une demi-heure, 66 centièmes du volume de l'acétylène avaient disparu, et simultanément 66 centièmes, c'est-à-dire un volume égal, d'éthylène.

Par suite de cette réaction, divers carbures prennent naissance. Le principal est un liquide très-volatil, dont la vapeur, analysée par la méthode eudiométrique, répond sensiblement à la formule C^8H^6, laquelle représente le produit de l'union de l'acétylène et de l'éthylène à volumes égaux, avec condensation de moitié :



$$C^4H^4 + C^4H^2 = C^8H^6,$$

comparable à



$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

Cette vapeur, que je désignerai sous le nom d'*éthylacétylène*, est isomérique ou identique avec le crotonylène. Le brome et l'acide sulfurique monohydraté absorbent l'éthylacétylène immédiatement, lorsqu'il est mélangé avec d'autres gaz; mais sa vapeur est peu soluble dans le chlorure cuivreux ammoniacal.

II. *Acétylène et benzine.*

L'acétylène chauffé avec la benzine, dans les mêmes conditions que ci-dessus, disparaît plus rapidement que s'il était seul. Le résidu gazeux représente à peine le cinquième du gaz primitif; il est formé surtout d'hydrogène. Mais la

portion principale des éléments de l'acétylène demeure combinée avec la benzine. L'évaporation spontanée de celle-ci laisse un carbure cristallisé en fines aiguilles, complétement fixe à la température ordinaire, et qui m'a paru distinct de tous les principes connus. Ce carbure est mêlé avec des produits goudronneux et avec un peu de styrolène. Le styrolène résulte de l'addition directe des éléments de la benzine et de ceux de l'acétylène, à volumes gazeux égaux :



$$C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2} = C^{16}H^{8}.$$

La formation du styrolène dans cette circonstance mérite d'être remarquée; en effet, elle est réciproque avec la décomposition du styrolène en benzine et acétylène (p. 464). Entre ces trois carbures il existe donc un véritable équilibre de dissociation, comparable à celui qui se manifeste entre l'hydrure d'éthylène, l'éthylène et l'hydrogène, mais qui se complique bien davantage par l'effet simultané des condensations moléculaires.

III. *Acétylène et naphtaline.*

1. La naphtaline réagit sur l'acétylène plus rapidement encore que la benzine. En moins de dix minutes, l'acétylène a disparu presque entièrement, avec dégagement d'hydrogène. Je reviendrai sur cette réaction.

2. La naphtaline seule, chauffée dans une cloche courbe, résiste complétement. Mais si l'on dirige sa vapeur, mélangée d'hydrogène, à travers un tube de porcelaine rouge, elle éprouve une destruction partielle, en formant, d'une part, des carbures goudronneux, et, d'autre part, de l'hydrogène, du charbon, un peu de benzine, et une trace presque insensible d'acétylène.

Les régénérations de la benzine et de l'acétylène par la naphtaline peuvent être regardées comme des phénomènes réciproques avec la formation de la naphtaline dans la

réaction de la chaleur rouge sur l'acétylène, la benzine elle-même étant d'ailleurs un polymère de ce dernier carbure.

3. Enfin l'éthylène, chauffé avec la benzine pendant deux heures, donne également des indices de combinaison. Mais je n'insiste pas quant à présent sur ces derniers résultats (1).

Les faits que je viens d'exposer me paraissent démontrer que l'acétylène a la propriété de réagir directement, à la température du rouge naissant, sur un grand nombre de carbures d'hydrogène. Cette propriété, qu'il partage avec l'hydrogène, et sans doute avec bien d'autres corps, éclaire d'une lumière inattendue l'étude de la distillation sèche et celle des réactions pyrogénées. Elle ouvre une voie toute nouvelle à la synthèse, en montrant que les principes hydrogénés peuvent réagir par *affinité directe* les uns sur les autres, à une température que j'estime voisine de 600 à 700 degrés. La condition principale qui préside à ces réactions est le concours du temps, sur lequel j'ai déjà si souvent appelé l'attention. Les carbures les plus simples, et spécialement l'acétylène, semblent ne pouvoir coexister que pendant un temps peu considérable, à une haute température. S'ils demeurent en contact dans ces conditions, ils réagissent peu à peu et donnent naissance à des combinaisons et à des produits condensés, à moins qu'ils ne soient ramenés par un refroidissement rapide à une température assez basse pour que leurs affinités réciproques cessent de s'exercer.

Les produits condensés eux-mêmes, une fois formés, réagissent à leur tour sur l'acétylène, comme le prouvent les expériences relatives à la benzine et à la naphtaline, et ils forment de nouveaux produits encore plus condensés. Ces derniers sont tantôt formés par simple addition (sty-

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 792 et 835.

rolène, dérivé de la benzine et de l'acétylène), tantôt par élimination d'hydrogène. On engendre ainsi graduellement des carbures de plus en plus condensés, de plus en plus riches en carbone et pauvres en hydrogène, jusqu'à ce qu'on arrive au carbone lui-même, ou plus exactement au charbon, qui retient toujours quelques traces d'hydrogène.

La plupart des carbures d'hydrogène pourront sans doute être engendrés ainsi par des synthèses directes, au même titre que les carbures homologues $(C^2H^2)^n$ ont été engendrés par des synthèses indirectes, c'est-à-dire dans des conditions de l'état naissant, et à partir du formène, C^2H^4, dérivé lui-même régulièrement de l'acide formique, d'après mes expériences (1).

THÉORIE DES CORPS PYROGÉNÉS;

PAR M. BERTHELOT.

D'après les faits que je viens d'exposer, la formation des carbures pyrogénés, et plus généralement celle des corps qui prennent naissance sous l'influence de la chaleur, peuvent être ramenées à un petit nombre de mécanismes généraux, savoir :

1° La *condensation moléculaire* et la *décomposition inverse*.

En vertu de la condensation, un carbure engendre des polymères, et plus généralement des carbures nouveaux, formés par la réunion de plusieurs molécules du carbure primitif. Telle est la transformation de l'acétylène, C^4H^2, en benzine, $C^{12}H^6$, et en styrolène, $C^{16}H^8$ (2).

(1) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 156 et 343.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 479.

Les condensations ainsi produites sont réciproques avec la décomposition des carbures complexes en carbures plus simples (reproduction de l'acétylène avec le styrolène et avec la benzine (1); reproduction de l'éthylène, C^4H^4 (2), avec l'amylène, $C^{10}H^{10}$ et les carbures $C^{2n}H^{2n}$.

2° La *combinaison directe des carbures avec l'hydrogène* (formation de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, par l'union de l'éthylène avec l'hydrogène) (3);

Et la *décomposition inverse* des carbures en hydrogène et carbures moins hydrogénés (décomposition de l'hydrure d'éthylène en hydrogène et éthylène (4), de l'éthylène en acétylène et hydrogène) (5).

3° La *combinaison directe des carbures les uns avec les autres* (union de l'éthylène avec l'acétylène (6), de la benzine avec l'acétylène) (7).

Et la *décomposition inverse* (styrolène décomposé en benzine et acétylène) (8).

Les trois premiers mécanismes représentent la *synthèse pyrogénée;* les trois mécanismes inverses, l'*analyse pyrogénée.*

Ces mécanismes se réunissent souvent deux à deux pour produire des effets plus compliqués. Ainsi la condensation moléculaire peut être simultanée avec la décomposition en hydrogène et carbures moins hydrogénés (benzine changée en phényle et hydrogène (9); formène changé en acétylène et hydrogène (10); acétylène changé en naphtaline et hydrogène) (11); c'est même là une des réactions pyrogénées les plus fréquentes. Elle est assimilable à la *substitution* d'une partie de l'hydrogène du carbure par une autre molécule du carbure lui-même.

---

(1) *Voir* p. 460 et 464 du présent volume. — (2) P. 443. — (3) P. 431. — (4) P. 435.

(5) Expériences de 1862.

(6) *Voir* p. 466. — (7) P. 466. — (8) P. 464. — (9) P. 454. — (10) P. 452. — (11) P. 452.

Cette même élimination d'hydrogène peut également coïncider avec la combinaison réciproque des carbures (formation du styrolène par la réaction de la benzine sur l'éthylène; formation de la naphtaline par la réaction du styrolène sur l'éthylène) (1), phénomène qui représente la substitution d'un carbure à une partie de l'hydrogène d'un autre carbure.

La condensation moléculaire peut aussi s'accomplir en même temps qu'un carbure se dédouble en carbures plus simples (phényle décomposé en benzine et chrysène (2), etc. Mais je n'insiste pas sur ces diverses réactions, dérivées des mécanismes généraux, et qu'il est facile d'énumérer.

J'insiste au contraire sur ce point, que la décomposition immédiate d'un carbure d'hydrogène ne répond pas à sa résolution en éléments, mais à sa transformation en polymères, ou en carbures plus condensés avec perte d'hydrogène. Cette transformation ne s'effectue point d'ailleurs à une température absolument fixe et comparable à celle de l'ébullition d'un liquide; mais elle s'opère pendant un vaste intervalle de température, compris entre le rouge sombre et le rouge blanc : durant cet intervalle, le carbure est décomposé en proportion d'autant plus forte et avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Entre chaque genre de réaction et la réaction réciproque, il s'établit fréquemment une sorte d'équilibre mobile, variable avec la température et les corps qui se trouvent en présence, équilibre analogue à celui qui se produit lors de la dissociation des composés binaires. En vertu de cet équilibre, les deux actions opposées se limitent l'une l'autre, en se manifestant simultanément.

Ajoutons enfin que ces réactions diverses ne sont pas en général instantanées en Chimie organique; mais elles exi-

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 792 et 835.

(2) *Voir* p. 465.

gent pour se développer un certain temps, variable pour chacune d'elles. Ce rôle du temps est capital : car il explique comment certains corps peuvent subsister momentanément, voire même prendre naissance dans une réaction, à une température qui serait capable de les détruire complétement, si son influence se prolongeait.

Telles sont les conditions qui président à la formation des carbures pyrogénés et qui permettent de rendre compte de tous les phénomènes.

Des conditions analogues président à la formation des principes pyrogénés qui renferment de l'oxygène ou de l'azote; mais la présence d'un élément de plus complique les résultats, comme il était facile de le prévoir, en donnant lieu à des éliminations régulières d'eau, d'acide carbonique, d'ammoniaque, et à la réaction de ces composés sur les principes organiques produits simultanément.

Quoi qu'il en soit, on voit, par les faits et les considérations qui précèdent, comment une variété de produits, pour ainsi dire illimitée, peut être engendrée par l'application méthodique de quelques lois très-simples et très-générales.

Les relations calorimétriques qui président aux trois ordres de réactions que je viens de signaler méritent quelque attention.

1° Dans la condensation polymérique, il y a, en général, dégagement de chaleur (1), c'est-à-dire que le travail de cette réaction est accompli par les forces chimiques proprement dites : l'élévation de température exigée pour provoquer la réaction est la condition déterminante du phénomène, mais non sa cause efficiente.

Aussi les condensations moléculaires peuvent-elles être le plus souvent provoquées à une température moins haute, et parfois dès la température ordinaire, par le contact

(1) *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques, etc.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 350, 1865).

de divers agents (chlorure de zinc, acide sulfurique, etc.), qui déterminent la direction des phénomènes, sans exécuter pour leur propre compte aucun travail sensible (1).

La décomposition inverse, c'est-à-dire la régénération du corps non condensé au moyen de ses polymères, répond au contraire à une absorption de chaleur : ce sont les forces thermiques qui accomplissent le travail de la réaction.

Je ne connais aucun exemple d'une métamorphose de ce genre effectuée par des agents de contact. Par contre, la régénération du corps condensé au moyen de ses polymères devant être accomplie avec absorption de chaleur, on conçoit qu'une réaction de cette nature puisse être déviée aisément, par des agents de contact ou d'une autre manière, toutes les fois qu'un état d'équilibre différent, tel que le retour aux éléments, ou la formation de composés caractérisés par un nouveau rapport entre ces mêmes éléments, sera possible avec une moindre absorption de chaleur, c'est-à-dire avec un moindre travail. L'acétylène, par exemple, pour être régénéré en partant de la benzine, son polymère, exige une absorption de chaleur plus grande que celle qui répond à la reproduction du carbone et de l'hydrogène : on conçoit donc pourquoi l'acétylène se reproduit si difficilement et en si petite quantité dans cette circonstance; mais on obtient à sa place soit de l'hydrogène et du phényle, corps plus condensé et plus riche en carbone que l'acétylène et la benzine, soit même du charbon et de l'hydrogène.

2° La combinaison directe des carbures avec l'hydrogène donne lieu à un dégagement de chaleur, comme je l'ai montré dans mes *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques*. La décomposition inverse répond dès lors à une absorption de chaleur. La combinaison est donc effectuée, en général, par

(1) Je renverrai à cet égard aux considérations que j'ai développées en 1864 dans mon *Mémoire sur la fermentation alcoolique* et dans mes *Leçons du Collège de France* (*Revue des Cours publics*, 1865).

les forces chimiques, et la décomposition par les forces thermiques, conformément aux notions ordinaires.

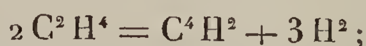
Cependant, il est digne d'intérêt que l'élévation de température nécessaire pour provoquer l'un ou l'autre des deux phénomènes réciproques sur les carbures d'hydrogène soit à peu près la même : de telle façon que l'on ne saurait citer aucun exemple d'une fixation directe d'hydrogène libre sur un carbure qui soit complète, et qui demeure en dehors des limites de l'état de dissociation.

3° La combinaison directe des carbures les uns avec les autres et la décomposition inverse donnent lieu à des considérations toutes semblables et sur lesquelles je crois superflu d'insister.

Voilà ce qui arrive lorsqu'une réaction simple, comprise dans l'une des trois classes précédentes, donne naissance uniquement à un carbure d'hydrogène.

Les effets calorimétriques sont plus compliqués lorsque deux mécanismes fonctionnent à la fois. Par exemple, s'il y a formation d'un carbure condensé avec élimination d'hydrogène (acétylène produit avec le formène, phényle avec la benzine, naphtaline avec l'acétylène), ou bien encore réunion de deux carbures avec perte d'hydrogène (styrolène produit avec la benzine et l'éthylène), deux phénomènes inverses peuvent se développer, la condensation moléculaire donnant lieu à un dégagement de chaleur, et la séparation de l'hydrogène donnant lieu à une absorption de chaleur. L'effet résultant est cependant une absorption considérable de chaleur, dans tous les cas où le calcul peut être exécuté avec probabilité au moyen des données actuelles (1). Il paraît donc que ce sont ici les forces ther-

(1) Par exemple, l'acétylène et l'hydrogène, en se produisant au moyen du formène, absorberaient environ 86 000 calories :



$$2\,C^2H^4 = C^4H^2 + 3\,H^2;$$

le changement du formène en hydrure d'éthylène



$$2\,C^2H^4 = C^4H^6 + H^2$$

absorberait environ 30 000 calories, etc.

miques et non les forces chimiques qui accomplissent le travail de la transformation.

Aussi les combinaisons de cette nature entre carbures d'hydrogène ne paraissent-elles pas pouvoir être realisées en dehors des limites de température où l'un des carbures isolé, sinon tous les deux, commence à se dédoubler avec séparation d'hydrogène et production d'un état comparable à la dissociation. Tous les faits que j'ai observés relativement aux actions réciproques entre les carbures, tels que éthylène, benzine, styrolène, naphtaline, concourent à cette conclusion. La production du phényle avec la benzine rentre dans la même catégorie, puisqu'elle dérive également de l'action réciproque entre deux molécules hydrocarbonées, lesquelles ont une composition identique dans ce cas particulier, au lieu d'être distinctes, comme dans le cas général.

La formation du carbone, comme produit final de ces condensations opérées avec perte d'hydrogène, mérite une attention toute particulière. En effet, nous avons vu par l'exemple du formène (1) et de la benzine (2) comment l'influence d'une température très-élevée engendre successivement des carbures de plus en plus riches en carbone, de moins en moins volatils, et dont l'équivalent et le poids atomique vont sans cesse en augmentant. Ces condensations successives finissent par développer des carbures goudronneux et bitumineux et aboutissent au charbon, produit encore hydrogéné et dans lequel la proportion d'hydrogène est même d'autant plus notable que le charbon s'est formé à une température moins haute.

En réalité, le charbon n'est pas comparable à un corps simple véritable; mais il est, au contraire, assimilable à un carbure extrêmement condensé, extrêmement pauvre en hydrogène, à équivalent extrêmement élevé. Le carbone

---

( ) *Voir* p. 452. — (2) P. 454.

pur est en quelque sorte un état limite et qui peut à peine être réalisé sous l'influence de la température la plus élevée que nous sachions produire. Tel qu'il nous est connu à l'état de liberté, il représente le terme extrême des condensations moléculaires, c'est-à-dire un état aussi éloigné que possible de celui de l'élément carbone, amené à la condition de gaz parfait et comparable à l'hydrogène. Ceci explique pourquoi le carbone ne se sépare jamais en nature dans les réactions opérées à basse température, contrairement à ce qui arrive pour l'hydrogène et la plupart des éléments chimiques.

Ces faits et ces remarques rendent compte des états isomériques multiples du carbone et des anomalies singulières que présente ce corps simple dans ses chaleurs spécifiques et dans ses propriétés, comparées à celles de ses combinaisons.

En effet, les états isomériques multiples du carbone s'expliquent aisément en partant de l'un quelconque d'entre eux, si l'on admet que le carbone, représentant limite des carbures d'hydrogène condensés, partage avec eux la propriété de se combiner avec les autres carbures (1), par exemple avec l'acétylène, en éliminant de l'hydrogène


$$C^{2n} + C^4H^2 = C^{2n+4} + H^2,$$

c'est-à-dire que $C^4(H^2)$ engendre $C^4(C^{2n})$ par substitution. Cette séparation de l'hydrogène de l'acétylène au contact du charbon est un fait d'expérience, que l'on a exposé précédemment; elle s'explique fort bien par la théorie actuelle. De là résultera une suite d'états isomériques du

(1) Ainsi la benzine s'unit à l'éthylène en éliminant de l'hydrogène pour former le styrolène :


$$C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8 + H^2;$$

le styrolène, à son tour, réagit sur l'éthylène pour former la naphtaline, en séparant tout l'hydrogène de l'éthylène,


$$C^{16}H^8 + C^4H^4 = C^{20}H^8 + 2H^2,$$

etc. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 792 et 835).

carbone, en nombre pour ainsi dire illimité et qui tendent, comme on sait, à se rapprocher de plus en plus des propriétés métalliques.

Les variations de la chaleur spécifique du carbone s'expliquent également par là. En effet, j'ai dit ailleurs que la chaleur spécifique d'un corps deux fois condensé diffère peu de celle du corps primitif, comme il est facile d'en citer des exemples; cependant il y a une certaine différence. Or cette différence doit s'accroître, à mesure que le degré de la condensation s'élève, et l'exemple du carbone prouve que la divergence, au bout d'un nombre considérable de condensations successives, peut devenir extrêmement grande. On sait, en effet, que la chaleur spécifique du carbone, sous ses divers états, peut diminuer jusqu'au quart du nombre qui résulterait de la loi de Dulong.

Enfin, la grande différence qui existe entre les propriétés du carbone libre, sa volatilité spécialement, et les propriétés correspondantes des combinaisons carbonées, peut encore être expliquée par la considération des états condensés de cet élément. En effet, dans un grand nombre de combinaisons chimiques, il existe une certaine corrélation entre les proprités des éléments et celle des composés : l'histoire des sulfures métalliques en offre de nombreux exemples. En ce qui touche la volatilité particulièrement, les corps composés sont d'ordinaire plus fixes que la moyenne de leurs éléments : comme le prouve l'eau, comparée à l'hydrogène et à l'oxygène; l'ammoniaque, comparée à l'azote et à l'hydrogène, etc. Or, les combinaisons les plus simples du carbone et de l'hydrogène, celle du carbone avec le soufre, etc., font au plus haut degré exception à cette généralisation.

Ne pourrait-on pas rendre compte de cette anomalie, en remarquant que les analogies ordinaires se retrouvent, si l'on compare le carbone, non plus aux carbures et aux composés peu condensés, mais aux carbures et aux corps très-condensés, tels que les carbures goudronneux et bitu-

mineux, les composés ulmiques, etc., composés que leur état physique, la couleur, l'insolubilité, l'absence de volatilité, etc., rapprochent de plus en plus des propriétés générales du carbone? En un mot, les analogies entre ce corps simple et les combinaisons qui en dérivent sont surtout marquées dans l'étude des composés très-condensés, comme il convient pour un élément qui est le produit limite des condensations.

Ces considérations ne me paraissent pas seulement applicables au carbone, mais aussi à beaucoup d'autres éléments. Je crois superflu d'insister sur leur application aux états multiples du bore et du silicium, états évidemment analogues à ceux du carbone; mais je crois utile d'en montrer les conséquences dans l'étude des métaux.

On sait, en effet, que les oxydes normaux d'un grand nombre de métaux, le peroxyde de fer et le bioxyde de manganèse, par exemple, soumis à l'action d'une température croissante, perdent peu à peu leur oxygène, en se changeant en sous-oxydes, de formule compliquée et dont la complication croît, à mesure que l'élévation de température détermine le départ d'une plus forte proportion d'oxygène. Ces sous-oxydes, de moins en moins oxydés, me semblent comparables aux carbures de moins en moins hydrogénés qui prennent naissance sous l'influence d'une température croissante. En poursuivant les analogies, on est conduit à penser que certains métaux, dans leur état actuel, représenteraient, comme le carbone, les produits limite d'une suite de condensations moléculaires progressives.

Cette manière de voir est appuyée par la tendance du carbone fortement calciné à se rapprocher de l'état métallique, tendance dont on retrouve quelques indices dans l'étude des carbures condensés et spécialement dans l'action que ces corps exercent sur la lumière (1). Elle est corro-

---

(1) *Voir* p. 459.

borée par les variations correspondantes qu'une forte calcination apporte aux propriétés de la plupart des oxydes, et même de certains métaux. Il y a là tout un ordre d'idées nouvelles, qui rappellent involontairement les tentatives des alchimistes pour *fixer* les corps et changer la nature des métaux sous l'influence d'une calcination prolongée (1).

Résumons en quelques mots la théorie de la décomposition des corps qui résulte des faits et des considérations précédentes.

On admet aujourd'hui que tout corps composé soumis à l'action d'une température indéfiniment croissante finit par se résoudre en ses éléments. Mais cette résolution s'opère suivant deux modes très-généraux et essentiellement distincts, suivant que les éléments reparaissent sous la forme de gaz parfaits, ou bien sous la forme de corps solides.

1° Lorsque les éléments reparaissent à l'état de gaz parfaits, comme il arrive dans la décomposition de l'eau, du gaz chlorhydrique, etc., ils se séparent directement et du premier coup; la décomposition commence à une certaine température et elle est complète à une autre température, ordinairement plus élevée. Le plus souvent il existe un certain intervalle de température, pendant lequel il se produit un équilibre variable entre les forces thermiques qui tendent à résoudre le composé en éléments, et les forces chimiques qui tendent à recombiner ces mêmes éléments; c'est ce que M. H. Sainte-Claire Deville appelle l'état de *dissociation*.

2° Lorsque les éléments, ou l'un d'entre eux, sont solides à la température de la décomposition, ce qui arrive pour les carbures d'hydrogène et pour beaucoup d'oxydes métalliques, alors la décomposition s'opère le plus souvent d'une manière médiate et par la voie des condensations successives. Une partie de l'un des éléments se trouve mise

---

(1) MACQUER, *Dictionnaire de Chimie*, t. III, p. 75, article MÉTAUX; 1778.

à nu; tandis qu'une autre partie demeure unie à l'autre élément, en formant un composé nouveau, plus condensé que le premier, c'est-à-dire dont l'équivalent renferme un plus grand nombre de fois celui de l'élément invariable. Cet accroissement d'équivalent se traduit par un accroissement correspondant dans la densité de la vapeur, toutes les fois que le composé peut être amené à l'état gazeux.

Sous l'influence d'une température toujours plus élevée, le premier élément continue à se séparer en proportion croissante, tandis que la condensation du second élément va toujours en augmentant dans le composé résidu.

Enfin, lorsque la décomposition devient complète, l'élément solide se sépare dans un état extrêmement condensé et qui représente la limite des condensations qu'il peut affecter dans ses combinaisons.

L'équilibre qui s'établit entre les forces thermiques et les forces chimiques dans le second mode général de décomposition est d'une nature toute différente de celui qui caractérise le premier mode. Ce n'est pas que l'état de dissociation ne puisse exister également dans ce second mode de décomposition; mais un tel état ne se produit pas alors entre les éléments eux-mêmes. Quand il a lieu, c'est d'une part entre les composés condensés (tels que les carbures d'hydrogène ou les oxydes métalliques) et l'élément qui devient libre (tel que l'hydrogène dans le cas des carbures, ou l'oxygène dans le cas des oxydes), et d'autre part entre les composés condensés eux-mêmes. Chacun de ces composés, tels que les carbures d'hydrogène, joue donc en réalité, dans ce second mode de décomposition, le même rôle que remplissent les éléments dans le premier mode de décomposition.

SUR L'ORIGINE DES CARBURES ET DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX;

Par M. BERTHELOT.

L'origine des combustibles minéraux ne donne lieu, dans la plupart des cas, à aucune contestation : ce sont les cas où les combustibles dérivent évidemment de matières organiques transformées. Mais en est-il de même dans toutes les circonstances ? Ces carbures, ces pétroles, ces bitumes qui se dégagent de l'épaisseur de l'écorce terrestre, souvent en grande abondance, d'une manière continue et en sortant de profondeurs qui semblent dépasser les terrains stratifiés, ces combustibles, dis-je, résultent-ils toujours et d'une manière nécessaire de la décomposition d'une substance organique préexistante ? En est-il ainsi des carbures si souvent observés dans les éruptions et émanations volcaniques, et sur lesquels M. Ch. Sainte-Claire Deville a appelé l'attention dans ces dernières années ? Enfin doit-on assigner une origine pareille aux matières charbonneuses et aux carbures d'hydrogène contenus dans certaines météorites, et qui paraissent avoir une origine étrangère à notre planète ? Ce sont là des questions sur lesquelles l'opinion de plusieurs géologues distingués ne paraît pas encore fixée. Sans prétendre décider un débat qui exige le concours d'observations étrangères à la synthèse chimique, il m'a paru intéressant de montrer comment les carbures d'hydrogène naturels pourraient être formés synthétiquement, je veux dire par des réactions purement minérales, de l'ordre de celles que les géologues font intervenir entre les substances contenues dans l'intérieur du globe et les matériaux constitutifs de son envoloppe.

Admettons, d'après une hypothèse rappelée récemment par M. Daubrée, admettons que la masse terrestre renferme des métaux alcalins libres dans son intérieur : cette seule hypothèse, jointe aux expériences que j'ai publiées dans ces derniers temps, conduit d'une manière presque nécessaire à expliquer la formation des carbures d'hydrogène.

En effet, l'acide carbonique, partout infiltré dans l'écorce terrestre, arrivera en contact avec les métaux alcalins à une haute température et formera des acétylures, conformément à mes expériences. Ces mêmes acétylures résulteront encore du contact des carbonates terreux avec les métaux alcalins, même au-dessous du rouge sombre.

Or, les acétylures alcalins, une fois produits, pourront éprouver l'action de la vapeur d'eau : l'acétylène libre en résulterait, si les produits étaient soustraits immédiatement à l'influence de la chaleur et à celle de l'hydrogène (1) et des autres corps qui se trouvent en présence. Mais, en raison de ces conditions diverses, l'acétylène ne subsistera pas, comme le prouvent mes récentes expériences. A sa place on obtiendra soit les produits de sa condensation, lesquels se rapprochent des bitumes et des goudrons, soit les produits de la réaction de l'hydrogène sur ces corps déjà condensés, c'est-à-dire des carbures plus hydrogénés. Par exemple, l'hydrogène, réagissant sur l'acétylène, engendre l'éthylène et l'hydrure d'éthylène. Une nouvelle réaction de l'hydrogène, soit sur les polymères de l'acétylène, soit sur ceux de l'éthylène, engendrerait les carbures forméniques, ceux-là même qui constituent les pétroles américains. Une diversité presque illimitée dans les réactions est ici possible, selon la température et les corps mis en présence.

On peut donc concevoir la production, par voie purement minérale, de tous les carbures naturels. L'intervention de

(1) Produit au même moment par la réaction de l'eau sur les métaux libres.

la chaleur, de l'eau et des métaux alcalins; enfin la tendance des carbures à s'unir entre eux pour former des matières plus condensées suffisent pour rendre compte de la formation de ces curieux composés. Cette formation pourra d'ailleurs s'effectuer d'une manière continue, parce que les réactions qui lui donnent naissance se renouvellent incessamment.

La génération des matières charbonneuses et des carbures contenus dans les météorites s'expliquera de la même manière, pourvu que l'on admette que les météorites ont appartenu à l'origine à des masses planétaires.

Ces hypothèses pourraient être développées davantage; mais je préfère demeurer dans les limites autorisées par mes expériences, sans vouloir d'ailleurs énoncer autre chose que des possibilités géologiques.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Sur l'erbine et sur l'yttria; par MM. J. Bahr et R. Bunsen (1).

On retire avec avantage l'erbine et l'yttria de la gadolinite. En traitant ce minéral par l'acide chlorhydrique, on obtient, après la séparation de l'acide silicique, une solution qui, additionnée d'acide chlorhydrique, donne avec l'acide oxalique un précipité rougeâtre. On le laisse déposer du sein de la liqueur bouillante, et le lave par décantation. Ce précipité renferme, indépendamment de l'yttria et de l'erbine, de la chaux et des oxydes de cérium, de lanthane, de didyme. Ces derniers sont séparés par le sulfate de potasse de la solution azotique, et les sulfates doubles des terres de l'yttérite, demeurés en solution, sont précipités de nouveau par l'acide oxalique de la solution acide. Le précipité est calciné dans un creuset de platine ouvert; le résidu, épuisé par l'eau bouillante, est dissous dans l'acide azotique, et la solution acide est précipitée de nouveau par l'acide oxalique. En calcinant ce précipité on obtient les terres.

Pour en éliminer le didymium, il est nécessaire de répéter le traitement par le sulfate de potassium et la précipitation par l'acide oxalique, jusqu'à ce qu'une solution concentrée de ces terres dans l'acide nitrique ne donne plus les raies d'absorption du didymium dans l'appareil spectral.

Pour éliminer les dernières traces de chaux et de magnésie, on précipite les terres de la solution nitrique par l'ammoniaque, et on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 1 (nouv. série, t. LXI); janvier 1866.

les convertit de nouveau en oxalates, après les avoir dissoutes une dernière fois dans l'acide nitrique.

I. *Erbine.*

Pour séparer l'erbine de l'yttria, on opère comme il suit.

On évapore dans une capsule de platine les deux nitrates jusqu'à ce qu'il apparaisse les premières bulles de vapeurs rouges, indice d'une décomposition naissante. On plonge alors la capsule dans l'eau froide, et on voit la masse pâteuse se convertir en un verre transparent rougeâtre et tellement friable, que la substance éclate souvent en morceaux lorsqu'on la touche avec une baguette. On dissout maintenant la masse dans une quantité exactement suffisante d'eau bouillante et on laisse refroidir. Elle laisse déposer des aiguilles de nitrate d'erbine bibasique. On les sépare de l'eau mère, et on les lave rapidement avec de l'eau renfermant environ 3 pour 100 d'acide nitrique.

En répétant le même traitement pour l'eau mère, on obtient une seconde cristallisation et une seconde eau mère que l'on soumet de nouveau au même traitement, etc. On réunit maintenant les cristallisations les plus riches en erbine, et, après y avoir ajouté une petite quantité d'acide azotique, on recommence une nouvelle série d'opérations (fusions, dissolutions dans l'eau, cristallisations). On obtient ainsi une seconde série de produits cristallisés plus riches en erbine que ceux de la première.

On peut représenter d'une façon très-simple les produits (a) provenant de ces diverses séries d'opérations. On représente celles-ci par des coefficients 1, 2, 3, et les cristallisations de chaque série par des exposants; $3a^4$ désigne donc un produit obtenu par la quatrième cristallisation dans la troisième série d'opérations.

Pour constater les progrès de la purification, on a eu recours à des déterminations de poids atomiques. Les terres, après avoir été fortement calcinées dans un creuset de platine et pesées, ont été délayées dans l'eau et saturées par l'acide sulfurique. Les sulfates fortement desséchés ont été pesés.

Les terres de l'yttérite ayant été ainsi purifiées par cinq séries d'opérations successives, leur poids atomique s'est élevé de 40,1 à 64,3. On peut attribuer ce dernier poids atomique à l'erbine, et s

l'on considère celle-ci comme renfermant équivalents égaux de métal et d'oxygène, l'équivalent de l'erbium devient Er = 56,3. On donne ce nombre comme provisoire. Il s'éloigne beaucoup de celui qui a été donné par M. Delafontaine (39,68).

Erbine. — Lorsqu'on calcine fortement et longtemps le nitrate ou l'oxalate d'erbine au contact de l'air, il reste de l'erbine pure dont le poids ne change pas par la calcination dans un courant d'hydrogène. Cette base possède une légère coloration rose; elle est infusible à la chaleur blanche la plus intense, et répand, lorsqu'on la porte à l'incandescence à l'état de masse spongieuse, une lumière *verte* intense. Elle se dissout difficilement, mais complétement à chaud, dans les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique. Ses combinaisons présentent une teinte rose, qui est plus prononcée pour les composés hydratés. Ses sels possèdent une réaction acide et une saveur sucrée et astringente. L'erbine ne s'unit point directement à l'eau.

Sulfate d'erbine. — Il se dépose à 100 degrés sous forme de cristaux vitreux, durs, roses, inaltérables à l'air. Chauffé, il perd entièrement son eau de cristallisation; humecté, à l'état sec, avec de l'eau, il la reprend en s'échauffant. Le sulfate d'erbine hydraté se dissout difficilement et lentement dans l'eau; sec, il s'y dissout aisément et rapidement. Il renferme sur 3 équivalents d'oxyde d'erbium 3 équivalents d'acide sulfurique et 8 équivalents d'eau.

Sous-nitrate d'erbine. — Il forme de petites aiguilles d'un rose clair, inaltérables à l'ar, perdant leur eau de cristallisation à chaud. Il se dissout assez difficilement dans l'acide nitrique. L'eau le décompose en un sel basique gélatineux. Il renferme sur 2 équivalents d'erbine 1 équivalent d'acide nitrique et 3 équivalents d'eau.

L'*oxalate d'erbine* se précipite des solutions bouillantes sous forme d'une poudre dense d'un rose clair. Il renferme sur 1 équivalent d'oxyde d'erbium 1 équivalent d'acide oxalique (C^2O^3) et 1 équivalent d'eau.

Pour déterminer avec certitude les spectres d'absorption que donnent les terres de la gadolinite, il convient de se rappeler les principes suivants : les lignes nettement définies des spectres n'éprouvent aucun changement dans leur délimitation lorsque l'intensité de la source lumineuse varie. Leur position dans le

spectre peut donc être précisée avec la plus grande rigueur. Mais les bandes larges et mal limitées se distinguent en cela que leur largeur varie avec l'intensité de la lumière, avec la concentration et l'épaisseur de la couche absorbante. Dans de tels spectres, il n'y a que les maxima ou les minima d'intensité qui puissent fournir des données pour la mesure et la comparaison. Si l'on veut comparer des spectres de cette nature, il est indispensable de choisir de telle sorte l'intensité de la source lumineuse, que l'on puisse reconnaître à l'œil les maxima lumineux des bandes claires et les minima des bandes obscures. Les spectres représentés (*Pl. II*) sont indiqués d'après ce principe. La *fig.* 2 représente le spectre d'absorption d'une solution de nitrate d'erbine, la *fig.* 5 celui d'une solution de nitrate de didyme, tous deux rapportés à la même échelle. Les *fig.* 2 et 5 font voir que le spectre d'absorption des solutions de didyme ne comprend pas une seule ligne qu'on retrouve dans celui de l'erbium. Si l'on affaiblit convenablement les bandes d'absorption que l'on obtient avec les solutions de terbine préparées d'après les indications de M. Delafontaine, et que ce chimiste attribue à la terbine, on voit que les minima de ces bandes correspondent exactement aux minima des bandes spectrales du didymium et de l'erbium. On les fait disparaître en éliminant d'abord le didyme, à l'aide du sulfate de potasse, puis en précipitant l'erbium des solutions à l'aide de la méthode qui a été indiquée.

L'erbine se distingue de tous les corps actuellement connus par ses propriétés optiques. Lorsqu'on calcine la substance *solide* dans la flamme non éclairante de la lampe, elle donne un spectre à raies lumineuses. L'erbine incandescente répand une lumière verte, elle s'entoure d'une auréole verte dans la flamme, lorsque la température est très-élevée. On pourrait croire que cette auréole provient d'une volatilisation de la substance, mais il n'en est rien; et l'on peut prouver que le phénomène en question n'est que la conséquence d'une irradiation due au pouvoir émissif extraordinaire de l'erbine. Cette auréole s'étend, en effet, également dans toutes les directions, en haut et en bas, ce qu'on ne remarque pas lorsque des substances volatiles s'élèvent dans une flamme. De plus, lorsqu'on approche assez la terre incandescente de la

fente, pour qu'on pût obtenir une image nette si le prisme était supprimé, on aperçoit un spectre étroit, continu, à raies brillantes, qui ne dépassent ni en haut ni en bas les limites nettement marquées de ce spectre continu. Au contraire, des corps incandescents dont les vapeurs donnent des spectres, portés à une petite distance de la fente, donnent toujours, au-dessous du spectre continu dû à la substance solide, les lignes spectrales des vapeurs ascendantes. Enfin, lorsqu'on place entre l'œil et la terre incandescente un écran à bords tranchants et qu'on le soulève lentement, l'auréole disparaît instantanément au-dessus, dès que l'écran cache la terre incandescente.

Il est donc hors de doute qu'il s'agit ici d'un spectre provenant d'un corps solide incandescent, et l'erbine est la première substance, actuellement connue, qui donne un spectre à raies brillantes par la simple incandescence.

On peut augmenter d'une manière très-sensible le pouvoir absorbant, et par conséquent (d'après le théorème de M. Kirchhoff) le pouvoir émissif de l'erbine, en humectant la terre poreuse adhérente à l'extrémité du fil de platine avec une solution moyennement concentrée d'acide phosphorique et en calcinant de nouveau. On répète cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que la netteté du spectre n'augmente plus. La petite quantité d'acide phosphorique qui se vitrifie à la surface de la masse poreuse produit alors l'effet de la goutte d'huile sur le papier ou de l'eau sur un tableau dont les couleurs effacées reprennent de l'intensité aussi longtemps que la surface est humide : le pouvoir absorbant, et avec lui le pouvoir émissif, sont augmentés.

Avec l'erbine ainsi traitée (et il importe de ne pas exagérer la dose d'acide phosphorique), on obtient un spectre d'une beauté merveilleuse. Or, *lorsqu'on compare les maxima d'intensité des raies lumineuses avec les minima des bandes obscures qui apparaissent dans le spectre d'absorption des solutions d'erbine, on remarque entre eux une coïncidence parfaite.*

Ainsi, l'erbine nous offre l'exemple d'une substance pour laquelle le renversement des raies brillantes en raies obscures peut être effectué de la manière la plus simple. De plus, les faits qui viennent d'être exposés prouvent que la position des raies spec-

trales d'un corps reste la même, que sa température soit située au-dessous de zéro, ou qu'elle dépasse de plusieurs milliers de degrés la température de la congélation de l'eau.

Il n'est pas sans intérêt de comparer les spectres lumineux avec les spectres d'absorption. La *fig.* 3 représente le spectre lumineux de l'erbine; la *fig.* 2 indique le spectre d'absorption de la même terre. Les *fig.* 5 et 6 représentent les spectres négatifs (d'absorption) des solutions de didyme plus ou moins concentrées; la *fig.* 7 un spectre positif de la même terre.

Les propriétés optiques de l'erbium et du didymium nous permettent de résoudre une autre question, qui offre une haute importance. Nous savons que les combinaisons les plus diverses d'un élément, répandues dans une flamme, montrent toujours les mêmes lignes spectrales; mais nous ignorons si ces combinaisons se maintiennent intactes ou si elles se résolvent en leurs éléments aux températures si élevées qu'elles atteignent. Dans ce dernier cas, ce serait toujours l'élément lui-même mis en liberté qui donnerait les raies. Il n'en est pas ainsi. En effet, les raies lumineuses de l'erbine incandescente apparaissent dans la même position quoique renversées, c'est-à-dire obscures, dans le spectre d'absorption des solutions d'erbine.

II. *Yttria.*

Nous avons fait remarquer plus haut que le nitrate d'erbine bibasique se forme et se dépose plus tôt que le sel correspondant de l'yttria lorsque, après avoir chauffé les nitrates jusqu'à la décomposition commençante, on les dissout dans la plus petite quantité d'eau bouillante. Mais on ne réussit pas à séparer entièrement l'erbine, à l'aide de ce procédé, des résidus qui renferment l'yttria. De plus, les terres de la cérite, qui ne passent pas dans les cristallisations riches en erbine, se concentrent dans les portions riches en yttria. Il est donc nécessaire de séparer de nouveau les terres de la cérite à l'aide du sulfate de potasse. De la masse ainsi purifiée, on a extrait l'yttria par le procédé suivant. Les nitrates terreux mélangés ont été évaporés et presque portés au rouge dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'ils fussent décomposés en terres et en sels basiques. La masse, refroidie et épuisée par

l'eau froide, a laissé un résidu et une solution 1 a^1 (p 485). Le résidu ayant été traité de la même manière, on a obtenu une solution 1 a^2 et successivement 1 a^3 et 1 a^4. Toutes ces solutions ayant été réunies, évaporées et soumises au même traitement, on a obtenu les solutions 2 a^1, 2 a^2, 2 a^3. Ces trois dernières solutions n'ayant plus donné de spectres, ont été réunies et précipitées par l'acide oxalique. L'oxalate calciné a donné l'yttria.

On a déterminé l'équivalent de cette substance en la convertissant en sulfate. On a trouvé les nombres suivants pour l'yttrium :

$$\begin{aligned} Yt &= 30,90 \\ Yt &= 30,80 \\ \hline \text{Moyenne} &= 30,85 \end{aligned}$$

M. Delafontaine avait trouvé, pour l'yttria préparée d'après la méthode de M. Mosander,

$$Yt = 32,0.$$

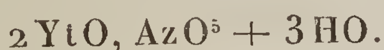
Yttria. — Préparée par calcination de l'oxalate, elle se présente sous forme d'une poudre fine presque blanche. Elle se distingue de l'erbine par ce caractère que, portée à l'incandescence dans la flamme d'oxydation, elle répand une lumière *blanche* intense et qui ne donne pas trace d'un spectre à raies brillantes. De même ses solutions ne donnent point de spectre d'absorption. Ni fusible, ni volatile, elle ne peut donner un spectre dans la flamme du gaz. Elle se dissout difficilement à froid; lentement, mais complétement à chaud dans les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique étendu, en formant des solutions parfaitement incolores. Elle ne s'unit point directement à l'eau. Ses combinaisons possèdent une réaction acide et une saveur douce, astringente. Elle renferme :

	Théorie.		Expériences.	
Yttria, 1 équiv....	30,85	79,41	79,44	79,38
Oxygène, 1 équiv..	8,00	20,59	20,56	20,62
	38,85	100,00	100,00	100,00

Sulfate d'yttria. — On l'obtient par l'évaporation de ses solutions au bain-marie, sous forme de cristaux réguliers, inaltérables

à l'air, transparents et parfaitement incolores. Ils ne perdent leur eau qu'à une température élevée. Le sel sec la reprend avec dégagement de chaleur. Il se dissout plus facilement dans l'eau que le sel hydraté. Ce dernier renferme, sur 3 équivalents d'yttria 3 équivalents d'acide sulfurique et 8 équivalents d'eau.

Nitrate d'yttria basique. — Obtenu comme la combinaison erbique correspondante, il forme des aiguilles parfaitement incolores, déliquescentes, et qui laissent de l'yttria pure par la calcination. L'eau pure les décompose; chargée de nitrate d'yttria neutre, elle les dissout. Ils renferment



$$2\,YtO, AzO^5 + 3\,HO.$$

Oxalate d'yttria. — Préparé par double décomposition, comme le sel correspondant d'erbine, et desséché à 100 degrés, cet oxalate se présente sous forme d'une poudre légère parfaitement blanche. Il renferme YtO, C^2O^3, HO (1) et ne perd son eau qu'à une température où l'acide oxalique lui-même commence à se décomposer.

Les auteurs ont vainement cherché, dans le cours de ce travail, à découvrir des preuves en faveur de l'existence, dans la gadolinite, d'une troisième terre, la terbine. La substance, préparée d'après les indications de M. Mosander suivies par M. Delafontaine, se comporte comme un mélange d'oxydes d'erbium et d'yttrium. La coloration jaune particulière aux terres de l'yttérite, seule circonstance qu'on pût invoquer en faveur de l'existence d'une troisième terre, paraît provenir de traces d'oxydes de cérium et de didymium.

III. *Détermination quantitative de l'erbine et de l'yttria.*

Les deux terres étant mélangées sous forme d'oxalates insolubles, on calcine le mélange, au contact de l'air, à une forte chaleur blanche, et on pèse les terres. Soit A le poids obtenu. On verse ensuite de l'eau dans le grand creuset de platine, où cette détermination a été faite, de manière à le remplir aux trois quarts, et on ajoute, par chaque décigramme de terres, environ 1 décigramme d'acide sulfurique concentré, qu'on laisse tomber d'une

(1) $C = 6$; $O = 8$.

pipette graduée. On chauffe au bain-marie en agitant et en ajoutant, au besoin, de l'eau et de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le tout soit dissous. On évapore ensuite au bain-marie autant que possible, et l'on place le creuset renfermant le résidu de l'évaporation sur un triangle de platine disposé dans l'intérieur d'un creuset plus vaste servant de bain d'air. On élève maintenant la température du dernier creuset jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit évaporé, sans entrer en ébullition, et que le creuset intérieur ne perde plus rien de son poids. Soit B le poids des sulfates secs ainsi obtenus, le poids x de l'erbine renfermée en A sera donné par l'équation suivante :

$$x = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} A - \frac{1}{\alpha - \beta} B,$$

dans laquelle

$$\frac{Yt + S + 4O}{Yt + O} = \alpha \quad \text{et} \quad \frac{Er + S + 4O}{Er + O} = \beta.$$

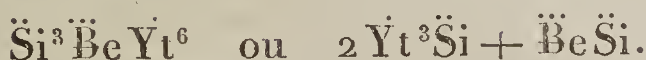
En substituant les valeurs numériques pour Er, O, S et Yt, on a

$$x = 4,9806\,A - 2,4540\,B.$$

Les auteurs ayant fait, à l'aide de cette méthode, l'analyse de la gadolinite, y ont trouvé :

		Proportion d'oxygène.	Proportion d'oxygène des éléments isomorphes.
Silice	22,61	11,97	11,97
Glucine	6,96	4,40	5,82 (Glucine et Oxyde ferrique)
Oxyde ferrique	4,73	1,42	
Oxyde ferreux	9,76	2,17	11,96 (Oxyde ferreux à Soude)
Yttria	34,64	7,13	
Erbine	2,93	0,36	
Oxyde céreux	2,86	0,42	
Oxyde de didymium	8,38	1,48 (Oxyde de didymium et Oxyde de lanthane)	
Oxyde de lanthane	3,21		
Magnésie	0,15	0,06	
Chaux	0,83	0,24	
Soude	0,38	0,10	
Eau	1,93		
	99,37		

Abstraction faite de l'eau, cette analyse conduit à la formule



Sur le dibenzyle; par MM. H. Stelling et R. Fittig (1).

On a préparé le dibenzyle par la méthode de MM. Cannizzaro et Rossi, en faisant réagir le sodium sur le toluène chloré (chlorure de benzyle) mélangé avec le double de son volume d'un carbure d'hydrogène indifférent. Chose curieuse, le toluène monobromé soumis à l'action du sodium donne un liquide à point d'ébullition très-élevé et qui ne laisse déposer qu'une petite quantité de dibenzyle solide.

On peut en conclure que le toluène monobromé n'est pas identique, mais isomérique au bromure de benzyle, l'analogue du chlorure de benzyle.

Le dibenzyle cristallise de l'alcool en longs prismes brillants (Cannizzaro et Rossi).

L'*acide nitrique monohydraté* le convertit en *dinitrodibenzyle* $\text{G}^{14}H^{12}(Az\Theta^2)^2$, cristallisable en longues aiguilles fines jaunâtres, fusibles de 166 à 167 degrés. Les eaux mères laissent déposer une combinaison isomérique avec la précédente, l'*isodinitrodibenzyle*, plus soluble dans l'alcool et cristallisable en petites aiguilles très-fines fusibles entre 74 et 75 degrés.

Réduction des combinaisons nitrées. — Le dinitrodibenzyle se dissout facilement lorsqu'on le chauffe avec l'étain et l'acide chlorhydrique concentré.

La solution laisse déposer par le refroidissement des écailles brillantes d'un sel double de chlorure d'étain combiné avec le chlorhydrate d'une base nouvelle, le diamidodibenzyle.

Pour l'obtenir, on décompose par l'hydrogène sulfuré la combinaison double, on sépare le sulfure d'étain par le filtre, et on traite par l'ammoniaque la solution réduite à un petit volume par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 257 (nouv. série, t. LXI); mars 1866.

l'évaporation. Il se sépare un précipité blanc qu'on fait cristalliser du sein d'une grande quantité d'eau bouillante. Ce corps renferme $C^{14}H^{16}Az^{2} = C^{14}H^{12}(AzH^{2})^{2}$. Il ressemble beaucoup par ses propriétés à son homologue la benzidine. Il se dépose de l'eau en magnifiques écailles incolores, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, mais moins aisément que la benzidine, très-solubles dans l'alcool. Il fond à 132 degrés. Il forme avec les acides des sels bien caractérisés :

Chlorhydrate... $C^{14}H^{16}Az^{2}, 2HCl$,
Sulfate........ $C^{14}H^{6}Az^{2}, H^{2}SO^{4}$, etc.

L'isodinitrodibenzyle se convertit pareillement en une base par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique; mais elle est si instable, qu'on n'a pas réussi à l'obtenir pure.

Action du brome sur le dibenzyle. — En ajoutant du brome à du dibenzyle suspendu dans l'eau, on obtient une masse brune pâteuse, mélange de divers dérivés bromés. Après l'avoir lavée à la soude, on la dissout dans l'alcool bouillant qui laisse déposer par le refroidissement le dérivé dibromé. Le dérivé monobromé se sépare de l'eau mère évaporée, sous forme d'une huile qui laisse déposer à la longue quelques cristaux de la combinaison précédente. Le *monobromodibenzyle* constitue à la température ordinaire une huile incolore, épaisse, qui se prend en une masse cristalline au-dessous de zéro, et qui bout au-dessus de 320 degrés sans décomposition. Densité à 9 degrés = 1,318.

Le *dibromodibenzyle* $C^{14}H^{12}Br^{2}$, cristallise en prismes durs parfaitement incolores, très réfringents. Il fond entre 114 et 115 degrés.

Le *tribromodibenzyle* $C^{14}H^{11}Br^{3}$, moins soluble dans l'alcool que la combinaison dibromée, se forme, indépendamment de celle-ci, par l'action d'un excès de brome sur le dibenzyle.

Il cristallise en paillettes.

En faisant réagir le brome sur le dibromodibenzyle, on a obtenu une combinaison hexabromée $C^{14}H^{8}Br^{6}$ cristallisable en prismes incolores.

En réagissant à chaud sur le dibromodibenzyle, l'acide nitrique

monohydraté forme le *dinitrodibromodibenzyle*



$$C^{14}H^{10}(AzO^2)^2Br^2,$$

presque insoluble dans l'alcool, et qui se dépose de la benzine en cristaux fusibles de 204 à 205 degrés.

L'acide chromique n'attaque pas le dibenzyle.

En terminant, M. Fittig fait remarquer que l'isobenzyle $C^{14}H^{14}$, que MM. Michaelson et Lippmann ont obtenu récemment en faisant réagir le sodium sur le bromobenzol est très-probablement identique et non isomérique avec le benzyle. Ce dernier, traité en solution éthérée par le brome, forme, comme le produit de MM. Michaelson et Lippmann, une petite quantité du bromure $C^{14}H^{14}Br^2$ qui se forme par addition directe du brome, réaction que ces auteurs avaient observée avec le produit dérivé de l'essence d'amandes amères, et qui leur avait fourni un argument en faveur de l'isomérie des deux produits.

Transformation du xylène en acide toluique et en acide téréphtalique; par MM. Yssel de Schepper et Beilstein (1).

On sait que M. Hofmann a signalé l'acide benzoïque comme un des produits d'oxydation du toluène, et que M. Fittig a rencontré, en outre, parmi les produits d'oxydation de cet hydrogène carboné, sous l'influence de l'acide nitrique étendu, l'acide oxytolique $C^7H^6O^3$ (2). La formation d'un tel acide est d'autant plus remarquable, qu'il constitue le quatrième isomère du groupe d'acides $C^7H^6O^3$. Ces faits ont engagé les auteurs à étudier les produits d'oxydation du xylène homologue du toluène.

Formation d'acide toluique avec le xylène. — Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs jours du xylène avec de l'acide nitrique étendu, il se forme un mélange d'acide toluique avec un acide nitrogéné. Ce dernier adhère d'une manière si énergique au mé-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 301 (nouv. série, t. LXI); mars 1866.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$; $Ca = 40$; $Mg = 24$.

lange, que les auteurs n'ont trouvé qu'un moyen de s'en débarrasser. Ils l'ont converti en acide amidé en traitant par l'hydrogène sulfuré la solution ammoniacale du produit impur. L'acide chlorhydrique précipite de l'acide toluique de cette solution, l'acide amidé restant en dissolution à l'état de chlorhydrate.

Pur, l'acide toluique se sublime aisément en belles aiguilles. Il fond de 176 à 177 degrés. M. Wood ayant indiqué 100 degrés et M. Cannizzaro 77 à 79 degrés pour le point de fusion de cet acide, l'auteur pense que les produits examinés par ces auteurs renfermaient des traces d'acide nitrogéné.

Le *toluate de potassium*, $C^8H^7KO^2$, se dépose en cristaux fins lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution aqueuse concentrée.

Le *toluate de calcium*, $2(C^8H^7O^2)Ca + 3H^2O$, cristallise en aiguilles brillantes d'un bleu éclatant.

Le *toluate de magnésium*, $2(C^8H^7O^2)Mg$, est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

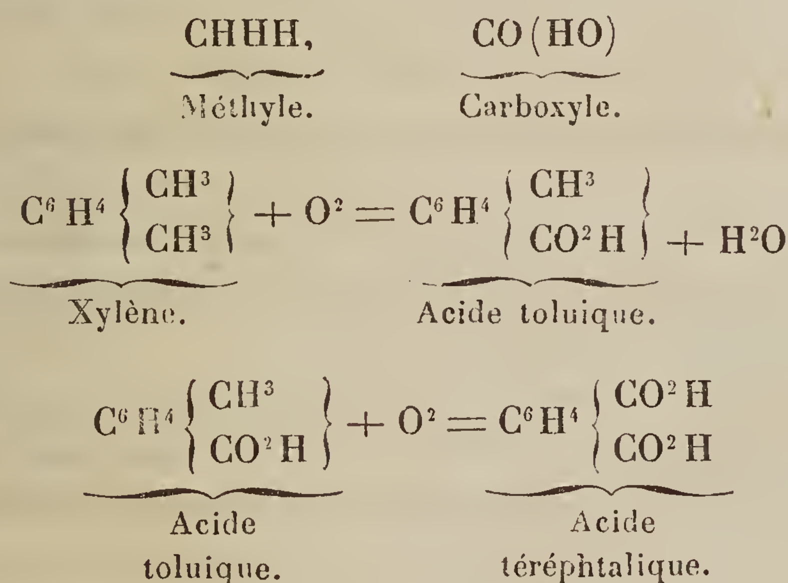
L'acide toluique n'ayant été préparé jusqu'ici que par l'oxydation du cumène (essence de camomille romaine) d'après le procédé de Noad, les auteurs ont songé à substituer à ce procédé long et pénible un autre plus avantageux. Il est fondé sur les faits qui viennent d'être exposés.

On oxyde le xylène par l'acide nitrique étendu de 2 à 4 volumes d'eau, dans un ballon spacieux, disposé sur un bain de sable et mis en communication avec un large tube distillatoire. On chauffe en ayant soin de *ne pas porter la liqueur à l'ébullition*. On évite ainsi les soubresauts, et l'oxydation marche presque aussi vite qu'à la température de l'ébullition. Au bout de deux jours, on distille l'hydrocarbure en excès; on laisse refroidir, on sépare l'acide toluique déposé par le refroidissement, on ajoute à la liqueur acide de l'acide nitrique concentré, et on la fait chauffer de nouveau avec l'hydrocarbure. Après avoir séché l'acide toluique, on le sublime, puis on le fait bouillir pendant quelque temps avec l'étain et l'acide chlorhydrique pour convertir l'acide nitrogéné en acide amidé qui passe en solution. Le résidu insoluble est dissous dans la soude, précipité par l'acide chlorhydrique. Le précipité dissous dans l'eau bouillante fournit des cristaux d'acide toluique pur fusible à 176 degrés.

Transformation de l'acide toluique en acide téréphtalique. — Le xylène se convertit en acide téréphtalique lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique. Les auteurs ont pensé que le premier produit de cette oxydation est l'acide toluique, qui se convertit en acide téréphtalique en s'oxydant lui-même. L'expérience a vérifié cette prévision. Lorsqu'on chauffe l'acide toluique avec 4 parties de bichromate de potassium, et 5,5 parties d'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau, il se sépare de l'acide téréphtalique sous forme d'une matière insoluble. On dissout celle-ci dans la soude et l'on précipite par l'acide chlorhydrique la solution très-étendue d'eau. On obtient ainsi de l'acide téréphtalique $C^8H^6O^4$ d'un blanc éclatant.

Ainsi, l'action de l'acide chromique établit une différence marquée entre l'acide toluique de Noad et l'acide α-toluique qui, d'après MM. Mœller et Strecker, donne, par l'oxydation, de l'acide benzoïque.

L'oxydation du xylène ne donne pas lieu à la formation d'un homologue de l'acide oxytolique $C^7H^6O^3$. Les produits qui résultent de cette oxydation prennent naissance par suite de l'oxydation des groupes méthyle que renferme le xylène, chacun de ces groupes pouvant se convertir en carboxyle CO^2H.



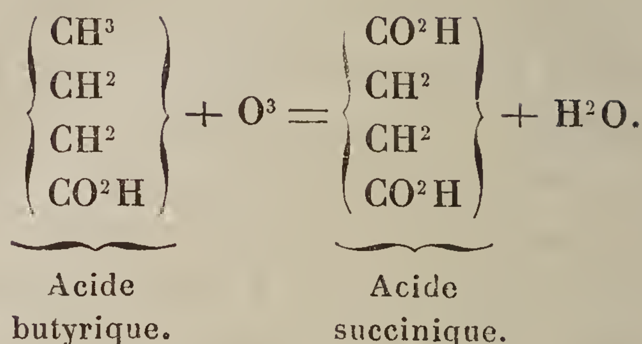
$$\underbrace{\text{CHHH,}}_{\text{Méthyle.}} \qquad \underbrace{\text{CO(HO)}}_{\text{Carboxyle.}}$$

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Xylène.}} + O^2 = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide toluique.}} + H^2O$$

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide toluique.}} + O^2 = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.}_{\text{Acide téréphtalique.}}$$

Une telle transformation directe d'un acide monobasique en acide bibasique n'est pas un fait isolé. M. Dessaignes a constaté depuis longtemps la formation de l'acide succinique par l'oxyda-

tion directe de l'acide butyrique

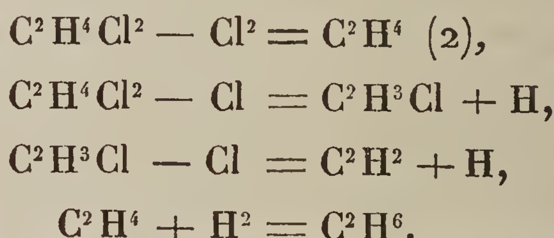


$$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \\ CH^2 \\ CO^2H \end{matrix}\right\} + O^3 = \left\{\begin{matrix} CO^2H \\ CH^2 \\ CH^2 \\ CO^2H \end{matrix}\right\} + H^2O.$$

Acide butyrique. — Acide succinique.

Sur l'action du sodium sur le chlorure d'éthylidène; par M. B. Tollens (1).

Lorsqu'on chauffe du chlorure d'éthylidène (chlorure d'éthyle chloré) avec du sodium, de 180 à 200 degrés, il se dégage des gaz en abondance. C'est un mélange d'acétylène, d'éthylène, de chlorure de vinyle, d'hydrure d'éthyle et probablement d'hydrogène libre :



$$C^2H^4Cl^2 - Cl^2 = C^2H^4 \;(2),$$
$$C^2H^4Cl^2 - Cl = C^2H^3Cl + H,$$
$$C^2H^3Cl - Cl = C^2H^2 + H,$$
$$C^2H^4 + H^2 = C^2H^6.$$

[A. W.]

Sur la créatine et la créatinine; par M. C. Neubauer (3).

L'auteur a montré antérieurement que la *créatine* se convertit presque entièrement en créatinine par une ébullition prolongée de la solution aqueuse concentrée.

Action de l'hydrate de baryte sur la créatinine. — Ayant chauffé au bain-marie de la créatinine avec 1 ½ fois son poids d'hydrate de baryte en solution concentrée, il a observé la formation de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 311 (nouv. série, t. LXI); mars 1866.

(2) C = 12; H = 1.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 288 (nouv. série, t. LXI); mars 1866.

carbonate de baryte et un dégagement d'ammoniaque. Il est resté en solution un sel de baryte qui a été décomposé exactement par l'acide sulfurique. L'acide, ainsi séparé, cristallise lorsque la solution préalablement concentrée est abandonnée au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique.

Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solution alcoolique est précipitée par l'éther; la solution aqueuse possède une réaction faiblement acide. Le chlorure de baryum, l'acétate de plomb, le nitrate d'argent et le chlorure de calcium n'y forment pas de précipité, même lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque. Chauffé dans un tube, l'acide fond et se sublime ensuite en gouttes oléagineuses qui se prennent par le refroidissement en une masse cristalline rayonnée. Il fond à 145 degrés. Il ne forme pas de combinaison avec la baryte, mais sa solution dissout les oxydes d'argent et de mercure.

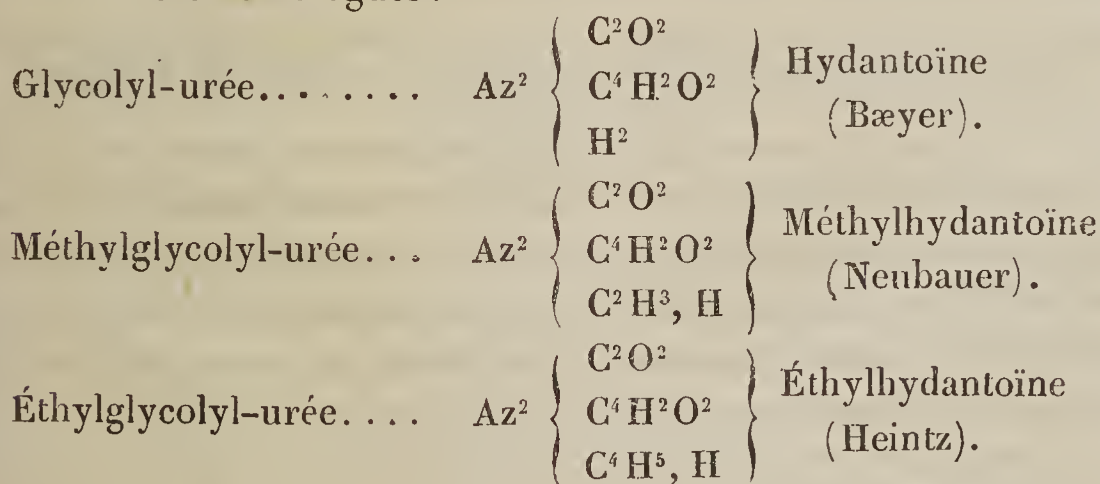
L'analyse assigne à ce corps la formule $C^8H^6Az^2O^4$ (1).

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



$$C^8H^7Az^3O^2 + H^2O^2 = C^8H^6Az^2O^4 + AzH^3.$$

D'après sa composition, il est homologue avec l'hydantoïne, que M. Bæyer a obtenue en faisant réagir l'acide iodhydrique sur l'allantoïne et sur l'acide alloxanique, ou par l'action de l'ammoniaque sur l'urée bromacétylique. On sait, en outre, que M. Heintz a obtenu le dérivé éthylé de ce corps en chauffant de l'éthylglycocolle avec de l'urée. L'auteur nomme le nouveau corps *méthylhydantoïne* et exprime, par les formules suivantes, ses relations avec ses homologues :



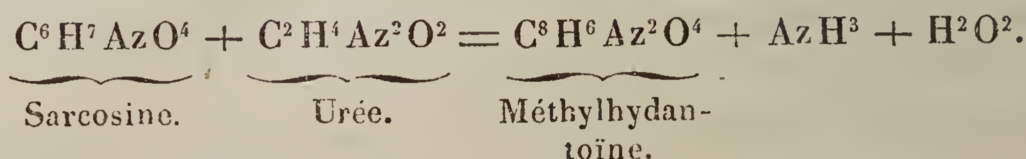
Glycolyl-urée........ $Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2O^2 \\ C^4H^2O^2 \\ H^2 \end{array} \right\}$ Hydantoïne (Bæyer).

Méthylglycolyl-urée... $Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2O^2 \\ C^4H^2O^2 \\ C^2H^3, H \end{array} \right\}$ Méthylhydantoïne (Neubauer).

Éthylglycolyl-urée.... $Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2O^2 \\ C^4H^2O^2 \\ C^4H^5, H \end{array} \right\}$ Éthylhydantoïne (Heintz).

(1) C = 6; H = 1; O = 8.

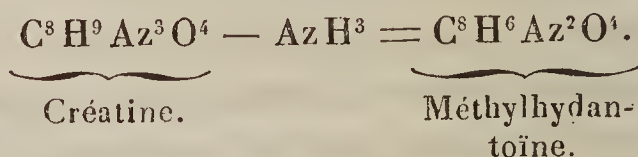
Il pense que la méthylhydantoïne pourrait se former par l'action de la chaleur sur un mélange de sarcosine (méthylglycocolle) et d'urée



$$\underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Sarcosine.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^8H^6Az^2O^4}_{\text{Méthylhydantoïne.}} + AzH^3 + H^2O^2.$$

La combinaison argentique formée par l'action de l'oxyde d'argent sur une solution concentrée et chaude de méthylhydantoïne et séparée par le refroidissement de la solution filtrée cristallise en paillettes lancéolées minces. Elle renferme $C^8H^5AgAz^2O^4$. Il existe de même une combinaison mercurique.

Action de la baryte sur la créatine. — La créatine étant soumise à l'ébullition avec une solution d'hydrate de baryte, il se dégage de l'ammoniaque et il se précipite du carbonate de baryte. Il reste en dissolution de la sarcosine et de l'urée, comme l'a observé M. Liebig. Mais ce ne sont pas là les seuls produits de cette réaction. Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique le résidu de la liqueur débarrassée de l'excès de baryte, il se forme du sulfate de sarcosine que l'alcool absolu précipite sous forme d'une masse cristalline. L'auteur s'est assuré que l'eau mère alcoolique renferme de la méthylhydantoïne formée en vertu de la réaction suivante :



$$\underbrace{C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Créatine.}} - AzH^3 = \underbrace{C^8H^6Az^2O^4}_{\text{Méthylhydantoïne.}}.$$

Sur le cumène du goudron de houille; par MM. F. Beilstein et A. Kögler (1).

Le cumène (rétinyle, point d'ébullition 150 degrés) C^9H^{12} (2), signalé d'abord par Pelletier et Walter parmi les produits de la distillation de la résine du *Pinus maritima*, a été obtenu par Gerhardt et Cahours comme produit de la décomposition de

---

(1) *Annalen der Chimie and Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 317 (nouv. série, t. LXI); mars 1866.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

l'acide cuminique par la baryte. De là le nom de *cumène* (point d'ébullition, 144 degrés). Les mêmes chimistes ont découvert, dans l'huile de camomille romaine, un hydrocarbure $C^{10}H^{14}$ qu'ils ont nommé *cymène*.

Mansfield a signalé le premier l'existence de ces deux carbures dans le goudron de houille. M. Cahours a trouvé, plus tard, le toluène C^7H^8, le xylène C^8H^{10} et le cumène C^9H^{12} dans les huiles dissoutes dans l'esprit de bois brut. M. Vœlkel a rencontré les mêmes carbures dans le goudron de bois de hêtre. Plus tard, MM. Warren de la Rue et Hugo Müller ont démontré la présence du toluène et de ses homologues dans le naphte de *Burmah*. De son côté, M. Fritzsche a décrit une combinaison de cumène avec l'acide picrique. Parmi les isomères du cumène, il faut compter le mésitylène, l'éthyle-benzyle, un carbure formé par la distillation de l'acide eugénique avec la baryte, enfin le cumène provenant de la phorone.

Le cumène du goudron de houille a été à peine étudié (1). On a constaté récemment que le carbure retiré de ce goudron et bouillant à 140 degrés n'est pas du cumène, comme on l'avait pensé, mais bien du xylène. Il était donc probable que le terme supérieur ne serait pas du cymène, mais bien le véritable cumène. M. Cahours avait déjà trouvé la composition C^9H^{12} pour le carbure bouillant à 168 degrés. Les auteurs ont confirmé cette remarque. Il est donc établi, par la différence des produits d'ébullition, que le cumène du goudron de houille diffère du cumène provenant de l'acide cuminique.

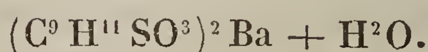
On a soumis à la distillation fractionnée, sur du sodium, une grande quantité d'huile de goudron bouillant au-dessus de 140 degrés, et on a réussi à en isoler deux carbures d'hydrogène bouillant d'une manière constante, l'un à 166 degrés, l'autre à 171 degrés. Le premier était du *cumène*, le second un *terpène* $C^{10}H^{16}$.

Acide sulfocuménique. — On dissout le cumène dans un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique ordinaire. On décante la couche non dissoute et on laisse couler l'acide dans l'eau. La solution neutralisée par le carbonate barytique fournit

---

(1) *Voir* p. 522 et 523.

par l'évaporation, du sulfocuménate barytique,



$$(C^9H^{11}SO^3)^2Ba + H^2O.$$

C'est un sel grenu blanc, peu soluble dans l'eau froide, et qui ne perd son eau de cristallisation qu'au-dessus de 170 degrés.

L'acide sulfocuménique, séparé du sel de baryte, se dédouble, par la distillation, en acide sulfurique et en cumène pur bouillant à 166 degrés.

Chlorure sulfocuménique et sulfhydrate de cumyle. — En réagissant sur le sulfocuménate sodique, le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de sulfocuményle. Ce dernier reste, après le traitement par l'eau, sous forme d'une huile dense. Mis en contact avec le zinc et l'acide sulfurique étendu, ce chlorure se convertit en une substance *solide* fusible de 86 à 87 degrés, bouillant vers 235 degrés, cristallisable en paillettes nacrées et présentant la composition d'un sulfhydrate de cumyle $C^9H^{12}S$.

Cumène bromé $C^9H^{11}Br$. — Le brome réagit d'une manière très-énergique sur le cumène. En rectifiant le produit, on voit les parties qui passent entre 220 et 240 degrés se solidifier dans le col de la cornue. En dissolvant cette matière dans l'alcool, on l'obtient sous forme de paillettes brillantes, fusibles entre 72 et 73 degrés.

Oxydation du cumène par l'acide chromique. — Le cumène soumis à l'oxydation par l'acide chromique, selon le procédé décrit dans un précédent Mémoire, fournit au moins trois acides, savoir : un acide volatil qui passe avec les vapeurs d'eau et l'excès de cumène, et deux acides solides qui restent dans le résidu. On peut extraire le premier du cumène qui a passé, en agitant celui-ci avec de la soude.

Cet acide, homologue avec l'acide toluique, peut être désigné sous le nom d'*acide xylylique*. Il renferme $C^9H^{10}O^2$. Son sel de calcium, très-peu soluble dans l'eau, présente la composition $2(C^9H^9O^2)Ca$. Le sel argentique renferme $C^9H^9AgO^2$. L'acide libre se dissout aisément dans l'éther. Il se sépare de ses sels sous forme oléagineuse. L'équation suivante rend compte de sa formation :



$$C^9H^{12} + O^3 = C^9H^{10}O^2 + H^2O.$$

Les auteurs se sont assurés que l'acide xylylique est isomérique avec l'acide *homotoluique* que MM. Erlenmeyer et Alexeyeff ont obtenu en traitant l'acide cinnamique par l'amalgame de sodium.

Les deux acides solides qui prennent naissance en même temps que l'acide xylylique dans l'oxydation du cumène se dissolvent dans l'eau bouillante. La solution laisse déposer d'abord de fines aiguilles, et puis des flocons blancs. Les analyses qui ont été faites de cette substance paraissent indiquer un mélange de $C^9H^8O^4$ et de $C^9H^6O^6$.

Terpène $C^{10}H^{16}$. — Le produit bouillant à 171 degrés, provenant de la distillation des huiles de goudron de houille, est un terpène qui absorbe très-facilement l'oxygène, en se colorant en jaune et en vert.

Les auteurs ont vainement cherché à constater la présence du cymène dans divers échantillons d'huile de goudron de houille. A partir de 180 degrés, le point d'ébullition de ces huiles s'élève rapidement au-dessus de 200 degrés, et il ne passe plus que de la naphtaline. Ce fait paraît prouver, d'après les auteurs, que 3 atomes d'hydrogène seulement, des 6 que renferme la benzine, peuvent être remplacés par du méthyle, et que par conséquent les 6 atomes d'hydrogène ne sont pas absolument équivalents, quant à leurs fonctions.

Études sur les acides dits aromatiques; par M. Erlenmeyer (1).

Acide homotoluique. — Sous l'influence de l'hydrogène naissant développé par le contact de l'eau avec l'amalgame de sodium, l'acide cinnamique se convertit en un acide que l'auteur a nommé *homotoluique* et dont il représente la composition par la formule $C^9H^{10}O^2$ (2). Plus tard, M. A. Schmitt a obtenu le même acide en fixant du brome sur l'acide cinnamique et en substituant ensuite de l'hydrogène à ce brome.

Pour préparer l'acide homotoluique, on suspend de l'acide cin-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 317 (nouv. série, t. LXI); mars 1866.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$; $Ba = 137$.

namique pulvérisé dans 20 à 24 fois son poids d'eau, et on agite la liqueur dans un flacon avec de l'amalgame de sodium. On répète ce traitement en employant, chaque fois, une quantité de sodium équivalente à l'acide cinnamique. On obtient ainsi une solution d'homotoluate de sodium qu'on décompose par l'acide sulfurique. L'acide se sépare sous forme oléagineuse. On sépare les premières portions, qui sont colorées, et on décompose ensuite le reste. L'acide, qui est d'abord liquide, se prend bientôt en une masse solide qu'on lave, qu'on dessèche et qu'on purifie ensuite par distillation.

L'acide homotoluique se dépose du sein de l'alcool en volumineux cristaux qui renferment souvent de l'éther homotoluique. L'eau le laisse déposer en aiguilles très-fines et très-longues. Souvent les solutions concentrées et chaudes abandonnent une partie de l'acide en aiguilles et l'autre sous forme oléagineuse.

L'acide homotoluique purifié par distillation fond à 47 degrés. Il bout à 280 degrés sous la pression de 754 millimètres. Son point d'ébullition est donc situé à 15 degrés au-dessus de celui de l'acide alpha-toluique de MM. Möller et Strecker. Ses vapeurs se condensent en un liquide qui présente le phénomène de la surfusion. L'acide est plus dense que l'eau et s'y dissout. 1 partie exige 168 d'eau à 20 degrés. Il possède une réaction franchement acide et chasse l'acide carbonique des carbonates. Ses sels sont cristallisables. Le nitrate d'argent forme, dans la solution du sel de potasse, un précipité floconneux qui se dissout à l'ébullition et se dépose, par le refroidissement, en paillettes nacrées. Le sulfate de zinc y forme de même un précipité caséiforme qui se dissout de nouveau par l'ébullition avec beaucoup d'eau, mais sans se déposer par le refroidissement. Le sublimé corrosif forme un précipité floconneux, le chlorure ferrique un précipité isabelle, le chlorure de chrome un précipité jaune clair, l'acétate de plomb un dépôt emplastique.

Homotoluate d'argent $C^9H^9AgO^2$.

Homotoluate de baryum $(C^9H^9O^2)^2Ba + 2H^2O$, aiguilles larges, assez solubles.

Homotoluate de potassium $C^9H^9KO^2$, aiguilles larges brillantes, très-solubles.

Homotoluate de calcium $(C^9H^9O^2)Ca + 2H^2O$, tables volumineuses presque rectangulaires.

Homotoluate de plomb $(C^9H^9O^2)^2Pb + H^2O$, aiguilles fines feutrées obtenues en dissolvant le précipité plombique dans l'eau bouillante.

Homotoluate de méthyle $C^9H^9(CH^3)O^2$, liquide bouillant entre 238 et 239 degrés (corrigé) sous la pression de $756^{mm},5$. Densité à zéro = 1,0455; à 49° = 1,0180. Coefficient de dilatation pour 49 degrés = 0,02701.

Homotoluate d'éthyle, liquide incolore, fortement réfringent, doué d'une odeur d'ananas. Densité à zéro = 1,0343; à 49 degrés = 0,9925. Coefficient de dilatation pour 49 degrés = 0,0421. Point d'ébullition corrigé, 247 à 249 degrés sous la pression de $0^m,7595$.

Homotoluate d'amyle. Point d'ébullition, 291 à 293 degrés sous la pression de $0^m,7537$. Densité à zéro = 0,9807; à 49 degrés = 0,9520. Coefficient de dilatation pour 49 degrés = 0,03015.

En oxydant l'acide homotoluique par l'acide chromique, l'auteur a constaté la formation de l'acide benzoïque et d'une huile dont la vraie nature n'a pas pu être établie.

Lorsqu'on le soumet à la distillation avec l'hydrate de chaux ou avec de la chaux sodée, il passe à la distillation un liquide jaune dont l'auteur a pu séparer un hydrocarbure passant de 133 à 138 degrés et présentant la composition du toluène.

Action de l'hydrogène naissant sur l'azodinaphtylamine; par M. W. H. Perkin (1).

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution alcoolique d'azodinaphtyldiamine $C^{20}H^{15}Az^3$, il se forme un dichlorhydrate et la liqueur prend une belle coloration violette. Si l'on fait digérer la liqueur acide avec de l'étain granulé, elle prend une couleur rouge-jaunâtre. On la décante alors, on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 359 (nouv. série, t. LXI); mars 1866.

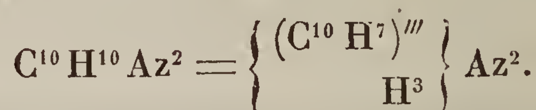
distille l'alcool et on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique. La liqueur étant filtrée, on l'évapore rapidement à siccité. Le résidu, dissous dans une petite quantité d'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique, fournit, par le repos, une abondante cristallisation.

On sépare les cristaux de l'eau mère et on les sèche. C'est un mélange de deux chlorhydrates, savoir, de chlorhydrate de naphtylamine et de chlorhydrate d'une base isomérique avec la naphtène-diamine $\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{6})'' \\ H^{2} \\ H^{2}\end{matrix}\right\} Az^{2}$. Ce dernier chlorhydrate, étant peu soluble dans l'alcool, peut être séparé facilement à l'aide de ce véhicule, avec lequel on le fait digérer à plusieurs reprises pour en extraire entièrement le chlorhydrate de naphtylamine. Finalement, on le fait cristalliser dans l'eau bouillante. De ce sel on sépare la nouvelle base que l'auteur décrit sous le nom de *naphtyldiamine*.

Naphtyldiamine. — Elle s'oxyde à l'air avec une telle rapidité que, mise en liberté par la potasse, elle se convertit en quelques minutes en une masse d'un vert foncé. Néanmoins, on la voit se précipiter sous forme de paillettes brillantes lorsqu'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque à une solution saturée de chlorhydrate.

En distillant le sulfate avec la potasse caustique dans une atmosphère d'hydrogène, on l'obtient sous forme d'une huile d'un jaune pâle qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Son odeur est analogue à celle de la naphtylamine.

Sa composition répond à la formule



$$C^{10}H^{10}Az^{2} = \left.\begin{matrix}(C^{10}H^{7})''' \\ H^{3}\end{matrix}\right\} Az^{2}.$$

L'auteur décrit quelques sels de la naphtyldiamine.

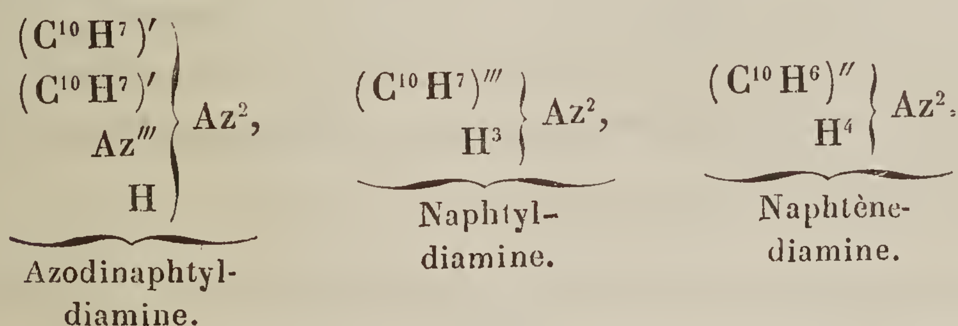
Le chlorhydrate $C^{10}H^{10}Az^{2}, 2HCl$, peu soluble dans l'eau, cristallise en petites tables. Sa solution donne, avec le chlorure de platine et le chlorure d'or, des précipités d'un vert sale, qui sont évidemment des produits d'oxydation. Le sulfate $H^{2}SO^{4}, C^{10}H^{10}Az^{2}$ constitue une poudre blanche cristalline; le nitrate une masse ma melonnée; l'oxalate de petites houppes.

La propriété caractéristique de la naphtyldiamine, c'est la facilité avec laquelle elle s'oxyde. Lorsqu'on ajoute à la solution d'un de ses sels une solution étendue de nitrite de potasse, de perchlorure de fer, de bichromate de potasse ou de ferricyanure de potassium, il se forme instantanément, même dans les solutions très-étendues, une belle coloration verte, et, dans les solutions concentrées, un beau précipité floconneux.

Les eaux mères, séparées des cristaux mélangés du chlorhydrate de naphtylamine et du chlorhydrate de naphtyldiamine, renferment, indépendamment d'une petite quantité de ces deux sels, le chlorhydrate d'une base nitrile. On a évaporé ces eaux mères à siccité et on a distillé le résidu avec de la potasse, en recevant les bases volatiles qui passent dans de l'acide chlorhydrique très-étendu. Les chlorhydrates évaporés à siccité ont été épuisés par l'alcool absolu, qui a laissé un résidu de sel ammoniac. La solution alcoolique ayant été évaporée à siccité, on a traité le résidu par l'acide nitrique fumant, dans le but de détruire le naphtylamine et le naphtyldiamine qu'il pouvait renfermer. Le tout ayant été distillé avec de la potasse, on a reçu de nouveau les bases volatiles dans de l'acide chlorhydrique étendu. Les chlorhydrates étant épuisés par l'alcool absolu, il est resté un nouveau résidu de sel ammoniac et un chlorhydrate sirupeux est entré en dissolution.

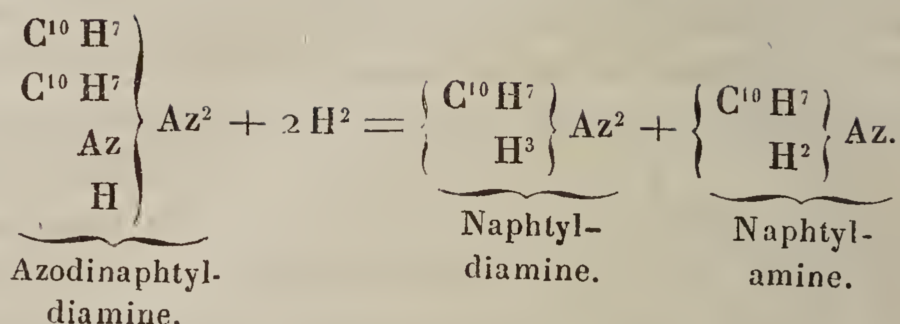
La solution aqueuse de ce chlohydrate donne, avec le chlorure de platine, d'abord un précipité de chlorure double de platine et d'ammonium, puis, par l'évaporation de la solution filtrée, de beaux cristaux de chloroplatinate de pyridine C^5H^5Az.

En terminant, l'auteur discute les relations de composition qui existent entre l'azodinaphtyldiamine, la naphtyldiamine et la naphtène-diamine :



Il représente par l'équation suivante la formation de la naph-

tyldiamine :

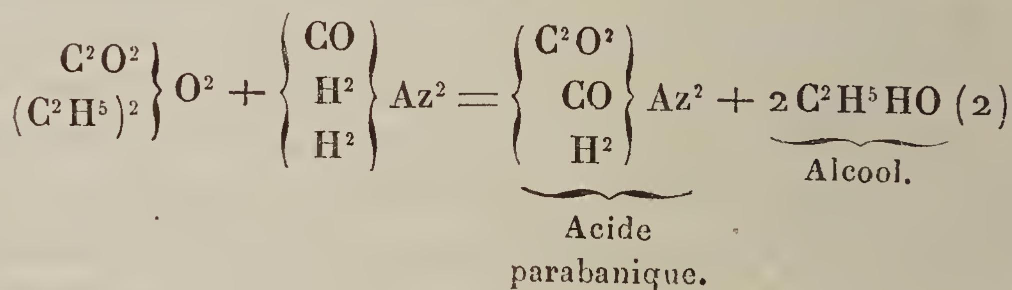


$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^{10}H^7 \\ Az \\ H \end{matrix}\right\} Az^2 + 2H^2 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Naphtyl-diamine.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az.}_{\text{Naphtyl-amine.}}$$

Azodinaphtyl-diamine.

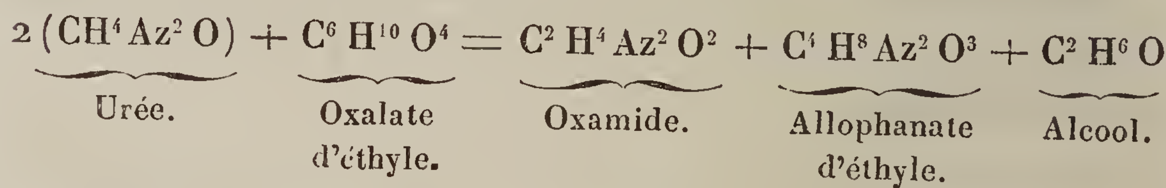
Action de l'éther oxalique sur l'urée; par M. H. Hlasiwetz (1).

L'acide parabanique étant l'oxalylurée ou diamide carbonyl-oxalique, d'après M. Bæyer, l'auteur a entrepris d'introduire le radical oxalyle dans la diamide carbonique (urée), en chauffant celle-ci avec de l'éther oxalique :



$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left\{\begin{matrix} CO \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ CO \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Acide parabanique.}} + \underbrace{2\,C^2H^5HO}_{\text{Alcool.}}\ (2)$$

Cette réaction ne s'effectue point. Lorsqu'on chauffe à 125 degrés un mélange d'éther oxalique et d'urée, il se forme de l'oxamide, de l'allophanate d'éthyle et de l'alcool :



$$\underbrace{2\,(CH^4Az^2O)}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^6H^{10}O^4}_{\text{Oxalate d'éthyle.}} = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{C^4H^8Az^2O^3}_{\text{Allophanate d'éthyle.}} + \underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool.}}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIV, p. 115 (nouv. série, t. LVIII); avril 1865.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

Sur l'acide isobutyrique et sur l'éther pseudo-propyléthylique ; par M. W. Morkownikoff (1).

Des recherches récentes ayant établi l'isomérie entre l'alcool propylique proprement dit d'une part, et de l'autre entre l'alcool propylique de M. Berthelot et l'alcool obtenu par M. Friedel par la fixation de l'hydrogène sur l'acétone, l'auteur a pensé que la fixation du groupe CO^2H (2) sur le radical pseudo-propylique devait fournir un acide non pas identique, mais isomérique avec l'acide butyrique. Ces prévisions ont été vérifiées par l'expérience. Le nouvel acide, dont l'existence a été prévue par M. Kolbe et que M. Erlenmeyer avait obtenu de son côté, est désigné sous le nom d'acide *isobutyrique*.

L'auteur a obtenu cet acide en chauffant le cyanure d'isopropyle avec la potasse. Ce cyanure a été préparé en faisant réagir l'iodure d'isopropyle sur le cyanure de potassium, réaction qui s'accomplit facilement à 100 degrés dans des tubes scellés. Il est facile de se procurer de grandes quantités d'iodure d'isopropyle en opérant comme il suit :

On introduit dans une cornue munie de son récipient, 300 grammes d'iode, 200 grammes de glycérine d'une densité de 1,25, et un volume d'eau égal à celui de la glycérine; on y ajoute ensuite par petits fragments 55 grammes de phosphore ordinaire, en ayant soin d'agiter. Le tout s'échauffe de telle sorte, qu'il passe dans le récipient un mélange d'iodure de propyle et d'iodure d'allyle. On chauffe tant qu'il distille un liquide oléagineux. On cohobe ensuite, et on distille de nouveau. L'iodure de pseudo-propyle se rassemble alors dans le récipient sous forme d'un liquide incolore. Après l'avoir lavé à la soude et séché, on le sature de gaz iodhydrique, et on le laisse reposer du jour au lendemain. Les dernières traces d'iodure d'allyle sont ainsi converties en iodure d'isopropyle. Celui-ci passe à 89 degrés.

Pour convertir l'iodure d'isopropyle en cyanure, on le mêle

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 361 (nouv. série, t. LXII); juin 1866.

(2) *Voir* le Mémoire de M. Kekulé (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 166 et suiv.).

avec deux fois son volume d'alcool, et l'on chauffe avec du cyanure de potassium pur (un peu plus d'un équivalent) dans des tubes fermés, au bain-marie. Au bout de six à huit heures on laisse refroidir ; du gaz propylène se dégage lorsqu'on ouvre les tubes. Le liquide brun étant soumis à la distillation, l'ébullition commence à 60 degrés, et presque tout passe entre 60 et 90 degrés. On distille de nouveau en recueillant ce qui passe au-dessus de 65 degrés. Cette portion renferme du cyanure de pseudopropyle. On ne parvient pas à en isoler ce corps à l'état de pureté.

En chauffant ces portions au bain-marie avec de l'hydrate de potasse, on décompose d'abord l'iodure d'isopropyle en excès, et puis le cyanure qui se convertit en ammoniaque et en acide isobutyrique. Après avoir saturé la liqueur alcoolique par le gaz carbonique, on sépare le carbonate de potasse, on chasse l'alcool et on reprend par l'eau. On recommence plusieurs fois l'évaporation et la dissolution dans l'eau, de manière à se débarrasser entièrement de l'alcool, puis on décompose la solution aqueuse par l'acide sulfurique faible. L'acide isobutyrique surnage sous la forme d'un liquide oléagineux qui renferme de l'iode. On l'en débarrasse en l'agitant avec le mercure, puis on le distille. Ce qui passe à 151 degrés est l'acide pur.

Son odeur est moins désagréable et moins persistante que celle de l'acide de fermentation. Il n'est pas miscible à l'eau en toutes proportions comme celui-ci, mais exige pour se dissoudre environ trois fois son volume d'eau. Il est beaucoup plus soluble à chaud; la solution se trouble par le refroidissement.

Son point d'ébullition (151 degrés) est situé au-dessous de celui de l'acide butyrique de fermentation (164 degrés, Pelouze et Gélis, Favre et Silbermann; 163 degrés, Pierre; 157 degrés, H. Kopp). Sa densité est 0,9598 à zéro; 0,9208 à 50 degrés, 0,8965 à 100 degrés. Coefficient de dilatation pour 50 degrés = 1,0546; pour 100 degrés = 1,1166.

Parmi les sels que forme l'acide isobutyrique, celui de calcium offre un intérêt particulier. Sa solution aqueuse saturée à l'ébullition se prend par le refroidissement en une bouillie formée par des aiguilles microscopiques transparentes. Moins concentrée, la

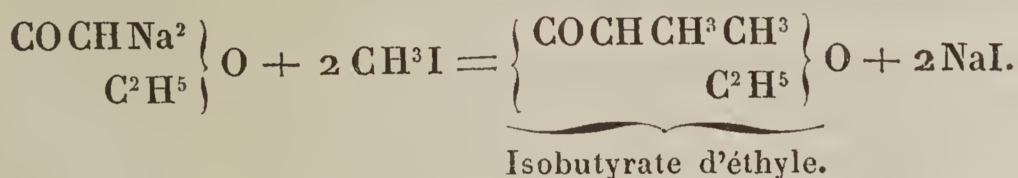
solution chaude laisse déposer de longs prismes efflorescents et qui renferment sur 2 molécules de calcium 5 molécules d'eau de cristallisation. Par l'évaporation lente de la solution froide, le sel se dépose en prismes à quatre pans, appartenant au type rhomboïdal oblique.

On sait que le butyrate de chaux se comporte différemment. Sa solution saturée à froid laisse déposer à l'ébullition la plus grande partie du sel sous forme de paillettes brillantes.

Le sel de plomb cristallise en belles tables rhomboïdales solubles dans 11 parties d'eau à 16 degrés. Dans l'eau bouillante, il fond d'abord en une huile transparente. L'isobutyrate de cuivre cristallise en prismes vert foncé. Celui d'argent se précipite des solutions argentiques concentrées, sous forme d'une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau froide. De la solution bouillante, ce sel se dépose en paillettes brillantes.

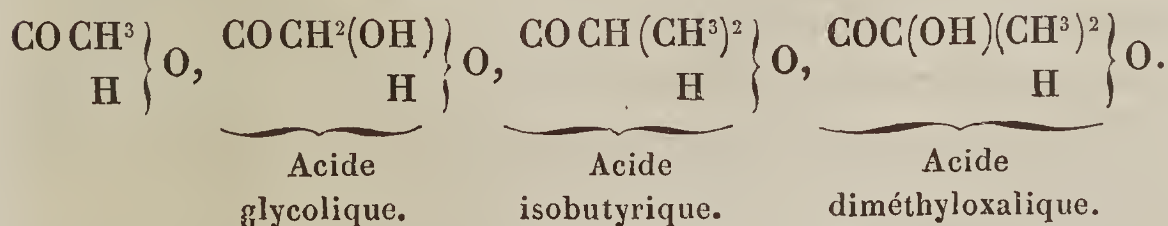
L'isobutyrate d'éthyle bout à 110 degrés (non corrigé). Sa densité à 0 degré = 0,8893.

L'acide isobutyrique présente un curieux exemple d'isomérie dans la série des acides gras. Récemment MM. Frankland et Duppa ont obtenu, en faisant réagir sur l'acétate d'éthyle disodé un acide qui possède la composition de l'acide butyrique. D'après son mode de formation, cet acide paraît isomérique avec l'acide isobutyrique.



$$\left.\begin{matrix} CO\,CH\,Na^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + 2\,CH^3I = \underbrace{\left\{\begin{matrix} CO\,CH\,CH^3\,CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O}_{\text{Isobutyrate d'éthyle.}} + 2\,NaI.$$

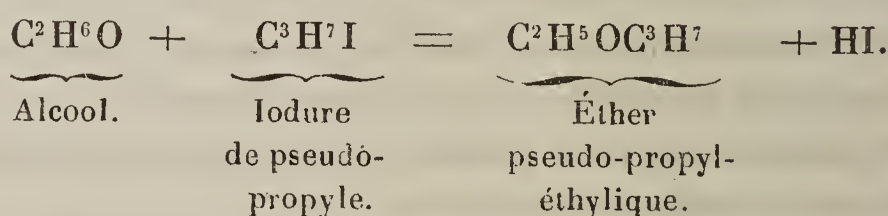
De plus, ce dernier acide est à l'acide diméthyloxalique de MM. Frankland et Duppa ce que l'acide acétique est à l'acide glycolique.



$$\left.\begin{matrix} CO\,CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O,\quad \underbrace{\left.\begin{matrix} CO\,CH^2(OH) \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Acide glycolique.}},\quad \underbrace{\left.\begin{matrix} CO\,CH\,(CH^3)^2 \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Acide isobutyrique.}},\quad \underbrace{\left.\begin{matrix} COC(OH)(CH^3)^2 \\ H \end{matrix}\right\} O.}_{\text{Acide diméthyloxalique.}}$$

Éther pseudo-propyléthylique. — Ce corps se forme comme

produit secondaire par la réaction de l'iodure de pseudo-propyle sur une solution alcoolique de cyanure de potassium. Il se trouve contenu dans les produits qui passent au-dessous de 68 degrés. En y ajoutant de l'eau on en sépare une couche oléagineuse qui, soumise à l'ébullition sur de la potasse caustique, puis lavée successivement à l'acide chlorhydrique et à la soude, enfin séchée sur le chlorure de calcium, distille de 54 à 55 degrés. Ce corps est un liquide incolore, d'une densité de 0,7447 à 0 degré, d'une odeur analogue à celle de l'éther ordinaire. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



$$\underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^3H^7I}_{\text{Iodure de pseudo-propyle.}} = \underbrace{C^2H^5OC^3H^7}_{\text{Éther pseudo-propyl-éthylique.}} + HI.$$

Recherches sur l'isomérie dans la série benzoïque (Cinquième Mémoire); par MM. F. Beilstein et P. Geitner (1).

SUR LES ACIDES AMIDOBENZOÏQUE ET AMIDODRACYLIQUE.

L'isomérie des acides nitrobenzoïque et nitrodracylique est due à la position différente des groupes AzO^2 dans la molécule de ces acides. Dans le but d'amasser de nouveaux matériaux pour la solution de cette question, les auteurs ont étudié l'action du brome sur les acides amidés, produits de réduction des acides nitrogénés dont il s'agit. Ils ont établi ce fait, que l'acide amido-benzoïque donne immédiatement, sous l'influence du brome, un acide tribromé, tandis que l'acide amidodracylique donne un acide dibromé.

Acide dibromo-amidodracylique, $C^7H^3Br^2(Az^2H^2)O^2$. — On verse de l'eau de brome dans une solution d'acide amidodracylique. Il se forme un précipité qui est un mélange d'acide dibromo-amidodracylique et de tribromaniline. On sépare ces deux corps à l'aide de l'ammoniaque qui dissout le premier. L'acide dibromé se sé-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 1 (nouvelle série, t. LXIII); juillet 1866.

pare de sa solution alcoolique en belles aiguilles brillantes, légèrement colorées en brun; il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Il joue le rôle d'un acide monobasique énergique.

Les auteurs ont décrit et analysé quelques-uns de ses sels.

Acide dibromodracylique, $C^7H^4Br^2O^2$. — Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux à travers une solution alcoolique bouillante d'acide dibromo-amidodracylique, on observe un dégagement de gaz, et il se forme de l'acide dibromodracylique. Cet acide fond à 209 degrés et se sublime en aiguilles d'un blanc éclatant; il est peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool; il est monobasique. L'amalgame de sodium le convertit en acide benzoïque.

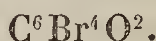
Acide tribromo-amidobenzoïque, $C^7H^4Br^3AzO^2$. — On l'obtient en traitant l'acide amidobenzoïque par l'eau de brome. Le précipité est un mélange de l'acide tribromé et de tribromaniline, qu'on sépare à l'aide de l'ammoniaque. L'acide tribromo-amidobenzoïque est assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Il se sépare de sa solution aqueuse en aiguilles incolores, brillantes, réunies en faisceaux. Il fond à 169 degrés en brunissant. Soumis à la distillation sèche, il se dédouble en acide carbonique et en tribromaniline. Il joue le rôle d'un acide monobasique.

Nitrate d'acide tribromodiazobenzoïque, $C^7HAz^2Br^3O^2, HAzO^3$. — Ce corps se forme lorsqu'on ajoute, par petites portions, de l'acide tribromo-amidobenzoïque à de l'acide nitrique fumant, qu'on porte à l'ébullition à plusieurs reprises, et qu'on ajoute de l'eau froide. Il se sépare bientôt des aiguilles qu'on purifie en les dissolvant dans l'eau pure et précipitant la solution par l'acide nitrique. Séchées sur une brique, elles présentent la composition ci-dessus indiquée. Lorsqu'on chauffe ce corps il fait explosion. Il se décompose par l'action de la soude, de l'ammoniaque, de l'eau bouillante.

Action du brome sur les amido-acides bromés. — Le brome réagit sur l'acide tribromo-amidobenzoïque sec, en donnant naissance à un nouveau corps qui n'a pas été étudié.

En présence de l'eau et à une température de 150 degrés, le

brome décompose l'acide tribromo-amidobenzoïque, comme l'acide dibromo-amidobenzoïque, avec dégagement d'acide carbonique et formation de bromanile

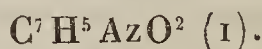


$$C^6Br^4O^2.$$

Action de l'acide nitrique fumant sur les acides amidobenzoïque et amidodracylique. — Le premier de ces acides se convertit, sous l'influence de l'acide nitrique fumant, en acide *trinitro-oxybenzoïque* $C^7H^3(AzO^2)^3O^3$, acide dont M. Griess a déjà observé la formation en traitant l'acide diazo-amidobenzoïque par l'acide nitrique fumant.

L'acide amidodracylique se convertit, par l'action de l'acide nitrique fumant, en acide picrique.

Acide azodracylique. — Les auteurs ont entrepris de nouvelles analyses de cet acide, après l'avoir purifié en le convertissant préalablement en sel ammoniacal. Les nombres trouvés à l'analyse de l'acide desséché à 170 degrés s'accordent avec la formule

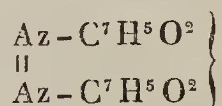


$$C^7H^5AzO^2 \ (1).$$

Elle fait voir que l'acide azodracylique ne retient point d'eau de cristallisation, comme son isomère l'acide azobenzoïque. Il est très-stable. On peut le chauffer à 250 degrés dans un courant de gaz chlorhydrique, sans l'attaquer. Il n'est point décomposé

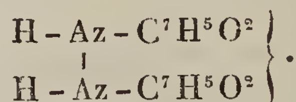
---

(1) Cette formule nous paraît devoir être doublée. Deux des trois affinités de l'azote étant échangées dans 1 molécule contre deux affinités de l'azote dans l'autre molécule, les 2 molécules sont soudées par l'azote triatomique :



$$\left.\begin{matrix} Az-C^7H^5O^2 \\ \| \\ Az-C^7H^5O^2 \end{matrix}\right\}$$

(voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 476). Sous l'influence de l'hydrogène naissant, ce corps devrait donner un acide *hydrazodracylique*



$$\left.\begin{matrix} H-Az-C^7H^5O^2 \\ | \\ H-Az-C^7H^5O^2 \end{matrix}\right\}.$$

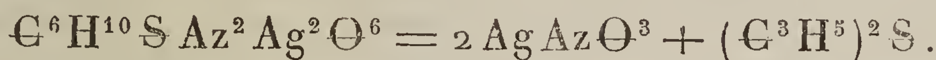
L'azote de l'acide azodracylique est en rapport avec 1 atome de carbone de la chaîne principale; cette circonstance explique la grande stabilité de cet acide. Quant à son isomérie avec l'acide azobenzoïque, elle s'explique par la position différente qu'occupe l'azote de cette chaîne. A. W.

par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. L'acide azoteux ne réagit pas sur l'acide suspendu dans l'eau bouillante. Chauffé avec du brome à 230 degrés, il se dédouble en gaz carbonique et en aniline pentabromée $C^6H^2Br^5Az$.

En terminant, les auteurs décrivent quelques combinaisons de l'acide *amidodracylique*. Le sulfate $2C^7H^7AzO^2, H^2SO^4$ cristallise en houppes peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. Le sel de baryum $2(C^7H^6AzO^3)Ba$ forme de petites paillettes brillantes.

Sur le sulfure d'allyle; par M. E. Ludwig (1).

On sait par les recherches de M. Wertheim, que l'essence d'ail brute (sulfure d'allyle) donne, avec une solution alcoolique de nitrate d'argent, un précipité blanc cristallin, que ce chimiste a considéré comme un nitrate d'oxyde d'allyle et d'argent C^6H^5O, AgO, AzO^5. Il résulte des analyses de l'auteur que cette combinaison argentique est bien plus complexe. Elle renferme les éléments de deux molécules de nitrate d'argent unies à une molécule de sulfure d'allyle. Sa composition est exprimée par la formule



$$C^6H^{10}S\,Az^2Ag^2O^6 = 2\,AgAzO^3 + (C^3H^5)^2S.$$

Cette combinaison peut être obtenue facilement avec le sulfure d'allyle artificiel. Traitée par l'ammoniaque, elle se décompose en mettant précisément en liberté du sulfure d'allyle bouillant entre 139 et 141 degrés.

Sur un nouveau minéral de Bornéo; par M. F. Wöhler (2).

Ce minéral se trouve à l'état de mélange dans le platine natif provenant de Bornéo. Il forme de petits grains ou globules couleur gris-noir foncé et d'un grand éclat. Un grand nombre de ces grains portent des facettes cristallines brillantes. Ce sont des

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 121 (nouvelle série, t. LXIII); juillet 1866.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 116 (nouvelle série, t. LXIII); juillet 1866.

faces d'un octaèdre régulier (Sartorius von Waltershausen). Le nouveau minéral est très-dur et friable. Sa poudre est d'un gris foncé. Sa densité dépasse 6, d'après une détermination approximative. Chauffé, il décrépite comme la galène. Il ne fond pas devant le chalumeau, mais répand une forte odeur d'acide sulfureux et puis d'acide osmique. Il n'est attaqué ni par l'eau régale, ni par le sulfate acide de potasse. Fondu au creuset d'argent avec de l'hydrate de potasse et du salpêtre, il se dissout en donnant un flux verdâtre. Après le refroidissement, la masse est brune et est dissoute par l'eau avec une couleur orangée magnifique. La solution possède l'odeur de l'acide osmique, et l'acide nitrique y fait naître un précipité noir. On pouvait en conclure que le nouveau minéral renferme comme éléments principaux de l'osmium et du ruthénium. Il contient en même temps du soufre. Pour doser ce dernier, on a chauffé au rouge le minéral dans un courant d'hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne dégageât plus d'hydrogène sulfuré. La résidu a été épuisé à plusieurs reprises par l'eau régale; il est resté du ruthénium métallique. Une partie du même métal a été dosée dans la solution orangée. Celle-ci a été évaporée, puis neutralisée par l'ammoniaque et réduite à siccité, et le résidu a été calciné au creuset couvert, dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque. Il est resté du ruthénium métallique. L'osmium qui s'était volatilisé a été dosé par différence. D'après cette analyse, le nouveau minéral renferme

Soufre	31,79,
Ruthénium........	65,18,
Osmium..........	3,03,

nombres qui pourraient le faire envisager comme formé d'un sulfure de ruthénium Ru^2S^3, dont douze molécules seraient associées à une molécule d'un sulfure d'osmium, OsS^4.

Sur l'acide malonique; par M. C. Heintzel (1).

L'auteur s'est proposé d'établir l'identité de l'acide malonique,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXXIX, p. 129 (nouvelle série, t. LXIII); août 1866.

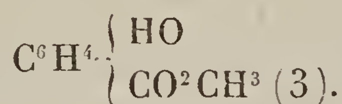
récemment obtenu par M. Bæyer, comme un produit de décomposition de l'acide barbiturique (1) avec l'acide malonique, produit de décomposition de l'acide malique et découvert par M. Dessaignes, le même acide ayant été obtenu par MM. Kolbe et H. Müller par l'action de la potasse sur l'acide cyanacétique.

L'acide barbiturique a été décomposé par l'ébullition avec la potasse caustique, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La liqueur alcaline, saturée par l'acide acétique, a été précipitée par l'acétate de plomb basique. Le précipité, volumineux, recueilli sur un filtre et lavé, a été décomposé avec précaution par l'acide sulfurique étendu. La solution filtrée, évaporée au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, a donné des cristaux d'acide malonique. Il est difficile de les obtenir isolés et réguliers. Ils constituent, dans ce dernier cas, des tables prismatiques appartenant au type du prisme dissymétrique. Séché sous la machine pneumatique, l'acide malonique fond à 132 degrés. A une température élevée, il se décompose sans laisser de résidu en gaz carbonique et en acide acétique. Il est très-soluble dans l'eau et se dissout pareillement dans l'alcool et dans l'éther.

Ayant préparé les malonates de baryte, de plomb et d'argent, l'auteur a trouvé ces sels identiques avec ceux qui ont été décrits par M. Finkelstein.

Recherches sur les oxy-acides de la série aromatique; par M. C. Græbe (2).

L'huile de Gauthéria est l'éther méthylsalicylique



$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} HO \\ CO^2CH^3 \end{array} \right. (3).$$

On sait que, par l'action de la potasse, elle se convertit en

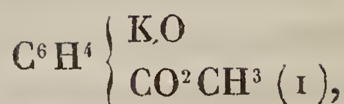
---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 482.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 134 (nouvelle série, t. LXIII); août 1866.

(3) C = 12; H = 1; O = 16.

gaulthérate



$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} KO \\ CO^2CH^3 \end{array} \right. (1),$$

et qu'en traitant cette combinaison par les iodures de méthyle et d'éthyle, M. Cahours a obtenu deux éthers mixtes :



$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3O \\ CO^2CH^3 \end{array} \right\} \text{ méthylsalicylate de méthyle,}$$



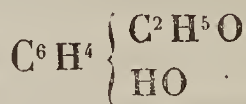
$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5O \\ CO^2CH^3 \end{array} \right\} \text{ éthylsalicylate de méthyle.}$$

En soumettant ces deux éthers à une ébullition prolongée avec la soude, et en précipitant la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, on convertit le premier en acide méthylsalicylique



$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3O \\ HO \end{array} \right.$$

et le second en acide éthylsalicylique



$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5O \\ HO \end{array} \right.$$

Acide méthylsalicylique. — Pour préparer cet acide, on fait réagir l'iodure de méthyle ($1\frac{1}{2}$ à 2 parties) sur l'huile de Gaulthéria (1 partie) et la potasse alcoolique ($\frac{1}{2}$ partie KHO). On chauffe le mélange de 100 à 120 degrés dans des tubes fermés. La réaction terminée, on décante la liqueur qui surnage l'iodure de potassium ; on en sépare par distillation l'excès d'iodure de méthyle, puis on décompose l'éther diméthylsalicylique en le faisant bouillir avec la soude. L'acide chlorhydrique sépare de la liqueur alcaline l'acide méthylsalicylique qui renferme ordinairement une petite quantité d'acide salicylique. On peut l'en débarrasser par plusieurs cristallisations, ou encore en faisant digérer le mélange pendant

---

(1) L'huile de Gaulthéria ou salicylate de méthyle correspond au lactate d'éthyle de M. Strecker. On sait que dans celui-ci l'hydrogène alcoolique ne peut être chassé que par le potassium ou le sodium. Si dans le salicylate de méthyle il peut être enlevé par double décomposition avec la potasse, cette propriété est en rapport, ainsi que l'auteur le fait fort bien remarquer, avec celle du phénol, de former avec la potasse du phénate potassique. A. W.

plusieurs heures au bain-marie avec un lait de chaux. L'acide salicylique se sépare à l'état de salicylate dicalcique insoluble, tandis que le méthylsalicylate reste en solution.

L'acide méthylsalicylique cristallise en grandes tables anhydres. Par l'évaporation lente de la solution alcoolique, il se dépose en prismes assez bien définis. Ces cristaux appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit.

L'acide méthylsalicylique est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, car 1 partie exige pour se dissoudre 200 parties d'eau à 20 degrés. On ne peut pas le sublimer. Au delà de 200 degrés, il se dédouble en anisol et en acide carbonique. La solution possède une réaction acide; elle n'est pas colorée en violet par le perchlorure de fer. Chauffé avec l'acide iodhydrique dans des tubes scellés à 120 ou 130 degrés, il forme de l'acide salicylique et de l'iodure de méthyle. Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure de méthyle.

Méthylsalicylate de calcium, $(C^8H^7O^3)^2Ca + 2H^2O$; aiguilles assez solubles dans l'eau bouillante.

Méthylsalicylate de baryum, $(C^8H^7O^3)^2Ba$; masse mamelonnée formée par des cristaux microscopiques.

Méthylsalicylate d'argent, $C^8H^7AgO^3$; précipité blanc.

Méthylsalicylate de plomb, $(C^8H^7O^3)^2Pb + H^2O$; beaux cristaux prismatiques souvent groupés en faisceaux.

Méthylsalicylate d'éthyle, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\COC^2H^5O\end{matrix}\right\}$ (Cahours). On peut l'obtenir en dirigeant du gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide méthylsalicylique. Point d'ébullition, 260 degrés (corrigé), sous la pression de 750 milimètres.

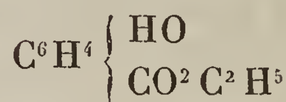
ACTION DES ACIDES IODHYDRIQUE ET CHLORHYDRIQUE SUR LES ACIDES OXYBENZOÏQUES.

On sait que l'acide salicylique n'est pas réduit par l'acide iodhydrique en acide benzoïque (Kolbe et Lautemann). Il en est de même des acides oxybenzoïque, paroxybenzoïque, carbohydroquinonique. La seule action que manifestent les acides iodhydrique et chlorhydrique sur les acides dont il s'agit, c'est de favoriser

leur dédoublement en acide carbonique et en phénol ou oxyphénol. Le dédoublement de l'acide paroxybenzoïque est un peu plus facile, celui de l'acide oxybenzoïque un peu plus difficile que celui de l'acide salicylique. Quant à l'acide carbohydroquinonique, qui donne à 200 degrés de la pyrocatéchine (oxyphénol) et de l'hydroquinone, il se dédouble de la même façon, par l'action des hydracides, avec cette différence que la pyrocatéchine se forme en plus grande quantité.

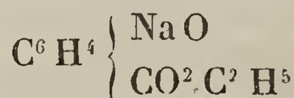
FORMATION DE L'ACIDE ANISIQUE AVEC L'ACIDE PAROXYBENZOÏQUE.

On a d'abord préparé l'éther paroxybenzoïque



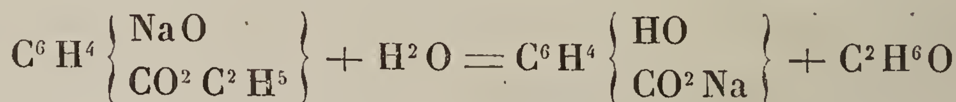
$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} HO \\ CO^2\,C^2\,H^5 \end{matrix} \right.$$

en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide paroxybenzoïque. Cet éther bout de 297 à 298 degrés (non corrigé). Il est solide, cristallin, fusible à 112°,5. Traité par la soude caustique, il se convertit en sodium-paroxybenzoate d'éthyle



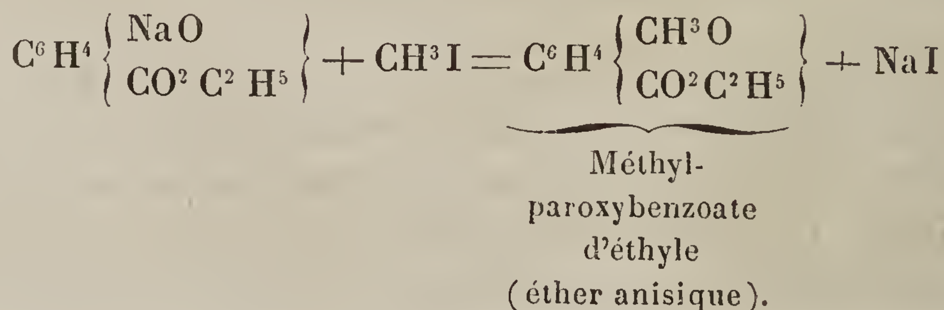
$$C^6\,H^4 \left\{ \begin{matrix} Na\,O \\ CO^2\,C^2\,H^5 \end{matrix} \right.$$

Ce dernier est solide. L'acide chlorhydrique en sépare de nouveau le paroxybenzoate d'éthyle. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, il donne de l'alcool du paroxybenzoate de sodium



$$C^6\,H^4 \left\{ \begin{matrix} Na\,O \\ CO^2\,C^2\,H^5 \end{matrix} \right\} + H^2\,O = C^6\,H^4 \left\{ \begin{matrix} HO \\ CO^2\,Na \end{matrix} \right\} + C^2\,H^6\,O$$

Chauffé à l'état sec avec de l'iodure de méthyle, le sodium-paroxybenzoate d'éthyle donne de l'éther anisique



$$C^6\,H^4 \left\{ \begin{matrix} Na\,O \\ CO^2\,C^2\,H^5 \end{matrix} \right\} + CH^3\,I = \underbrace{C^6\,H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3\,O \\ CO^2\,C^2\,H^5 \end{matrix} \right\}} + Na\,I$$

Méthyl-
paroxybenzoate
d'éthyle
(éther anisique).

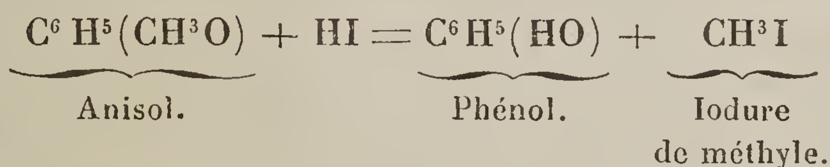
Ce dernier éther donne de l'anisate de soude par l'ébullition avec la soude caustique.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'ACIDE ANISIQUE.

Elle est analogue à celle qu'exerce l'acide iodhydrique (1). Lorsqu'on chauffe l'acide anisique pendant 6 à 8 heures de 120 à 130 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dédouble en acide paroxybenzoïque et en chlorure de méthyle.

ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR L'ANISOL.

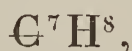
L'anisol ou éther méthylphénylique, chauffé pendant quelques heures de 130 à 140 degrés avec de l'acide iodhydrique concentré, se dédouble en iodure de méthyle et en phénol :



$$\underbrace{C^6H^5(CH^3O)}_{\text{Anisol.}} + HI = \underbrace{C^6H^5(HO)}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{CH^3I}_{\text{Iodure de méthyle.}}$$

Sur la non-identité du toluène chloré et du chlorure de benzyle; par M. F. Beilstein (2).

En faisant réagir le chlore sur le toluène



$$C^7H^8,$$

on peut obtenir, suivant les circonstances, deux chlorures



$$C^7H^7Cl$$

isomériques l'un avec l'autre. L'un d'eux bout à 176 degrés; il possède toutes les propriétés du chlorure de benzyle préparé par M. Cannizzaro. Il échange facilement son chlore par double décomposition. L'autre chlorure



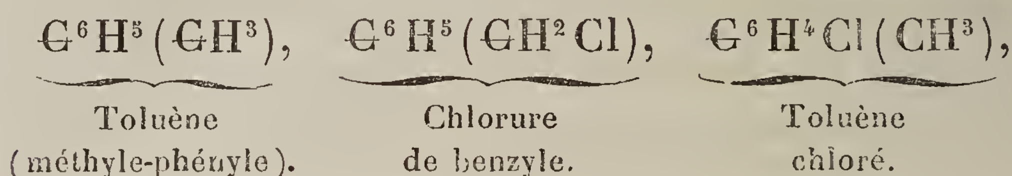
$$C^7H^7Cl$$

---

(1) Saytzeff, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 489.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, 2e série, t. II, p. 17.

bout de 157 à 158 degrés. Il est très-stable et aussi indifférent à l'égard des réactifs que les dérivés chlorés de la benzine et du xylène. Cette isomérie est facile à expliquer. Dans le chlorure de benzyle, le chlore est contenu dans le groupe méthylique. Dans le toluène chloré, il est contenu dans le groupe phénylique :



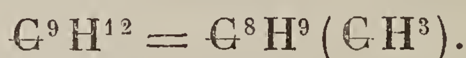
$C^6H^5(CH^3)$, Toluène (méthyle-phényle). $C^6H^5(CH^2Cl)$, Chlorure de benzyle. $C^6H^4Cl(CH^3)$, Toluène chloré.

Lorsqu'on dirige du chlore dans du toluène *bouillant*, il ne se forme que du chlorure de benzyle; mais l'action du chlore sur le toluène *refroidi* donne naissance à du toluène chloré, ordinairement mélangé à une petite quantité de chlorure de benzyle.

Du toluène, additionné d'une petite quantité d'iode, selon le précepte de M. Müller, ne donne que du toluène chloré lorsqu'on le traite par le chlore, même à la température de l'ébullition. Oxydé par l'acide chromique, le toluène chloré donne de l'acide chlorodracylique. Dans les mêmes circonstances, le chlorure de benzyle se convertit en acide benzoïque.

Sur le méthyl-xylène et l'éthyl-xylène; par MM. Th. Ernst et R. Fittig (1).

Méthyl-xylène



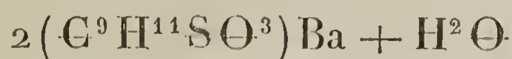
$$C^9H^{12} = C^8H^9(CH^3).$$

— On l'a obtenu en décomposant par le sodium un mélange de xylène bromé et d'iodure de méthyle. Le xylène monobromé bout de 203 à 204 degrés. Le sodium agit lentement sur le mélange délayé dans l'éther et refroidi à la glace. Il se forme du méthyl-xylène en même temps que du xylène régénéré. On isole le premier par de nombreuses distillations fractionnées. Pur, le méthyl-xylène bout entre 165 et 166 degrés. Son odeur diffère de celle de la benzine et du toluène. Il se confond, par ses propriétés phy-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 184 (nouvelle série, t. LXIII); août 1866.

siques, avec le cumène du goudron de houille. On sait que ce dernier forme un monobromure bien cristallisé et dont le point de fusion est situé entre 72 et 73 degrés. On obtient le même bromure en traitant le méthyl-xylène par le brome. Comme le cumène, ce carbure d'hydrogène donne, avec l'acide sulfurique fumant, un acide sulfocuminique dont le sel de baryum



$$2(\mathrm{C}^9\mathrm{H}^{11}\mathrm{S}\mathrm{O}^3)\mathrm{Ba} + \mathrm{H}^2\mathrm{O}$$

renferme une molécule d'eau assez fortement unie au sel, car elle ne se dégage qu'à 180 degrés.

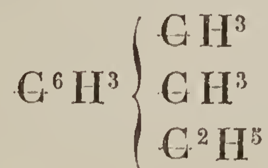
Ces faits démontrent l'identité du méthyl-xylène et du cumène provenant du goudron de houille

Éthyl-xylène



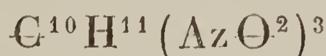
$$\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^{14} = \mathrm{C}^8\mathrm{H}^9(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5).$$

— On l'a préparé en faisant réagir le sodium sur un mélange de xylène bromé et d'iodure d'éthyle délayé dans l'éther. Purifié par distillation fractionnée, l'éthyl-xylène bout de 183 à 184 degrés. Sa densité à 20 degrés est égale à 0,8783. Il représente l'éthyl-diméthyl-benzine



$$\mathrm{C}^6\mathrm{H}^3\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\mathrm{H}^3\\ \mathrm{C}\mathrm{H}^3\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{array}\right.$$

et diffère des carbures d'hydrogène jusqu'ici connus. Chauffé doucement avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, il donne un dérivé trinitré



$$\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^{11}(\mathrm{Az}\mathrm{O}^2)^3$$

solide, cristallisable et se déposant du sein de l'alcool en aiguilles groupées en faisceaux. Ce corps fond à 119 degrés. Le brome réagit à froid sur l'éthyl-xylène, en donnant un composé monobromé liquide. L'action répétée du brome à chaud donne naissance à des dérivés bromés supérieurs dont on parvient à séparer, quoique difficilement, un produit cristallin.

L'éthyl-xylène se dissout dans l'acide sulfurique fumant en s'échauffant et en donnant de l'acide éthylxylosulfurique. Le sel

de baryum de cet acide renferme, à l'état sec,



$$2(C^{10}H^{13}SO^{3})Ba.$$

Oxydé par l'acide chromique, l'éthyl-xylène a donné de l'acide acétique et une petite quantité d'un acide solide, qui est peut-être l'acide



$$C^{9}H^{8}O^{4},$$

homologue avec l'acide téréphtalique.



TABLE DES MATIÈRES.

TOME IX (4e SÉRIE).

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. WURTZ.



PLANCHES.

Pl. I. — Mouvement des corps élastiques sur les verges et les tubes vibrants. — Nouvelle espèce de figures acoustiques et application de ces figures à la détermination de la vitesse du son dans les corps solides et gazeux. — De l'influence de l'absorption de la chaleur sur la formation de la rosée.

Pl. II. — Mémoire sur l'erbine et sur l'yttria.

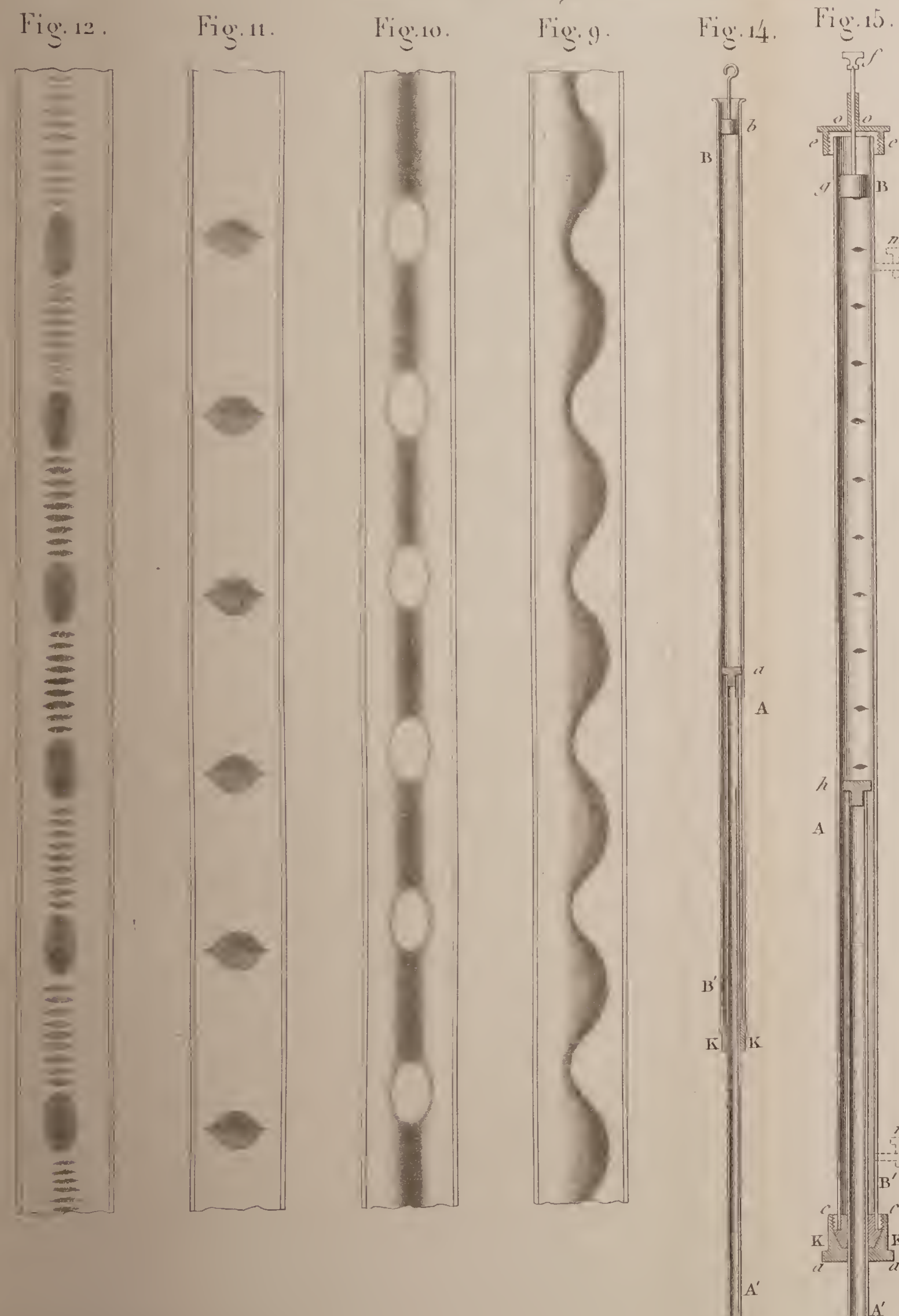
ERRATUM.

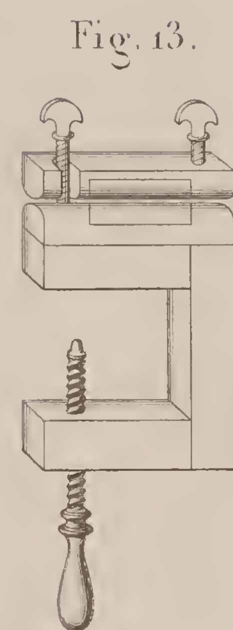
Page 188, ligne 10, *au lieu de* l'intérieur, *lisez* l'extérieur.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME NEUVIÈME. (4e SÉRIE.)

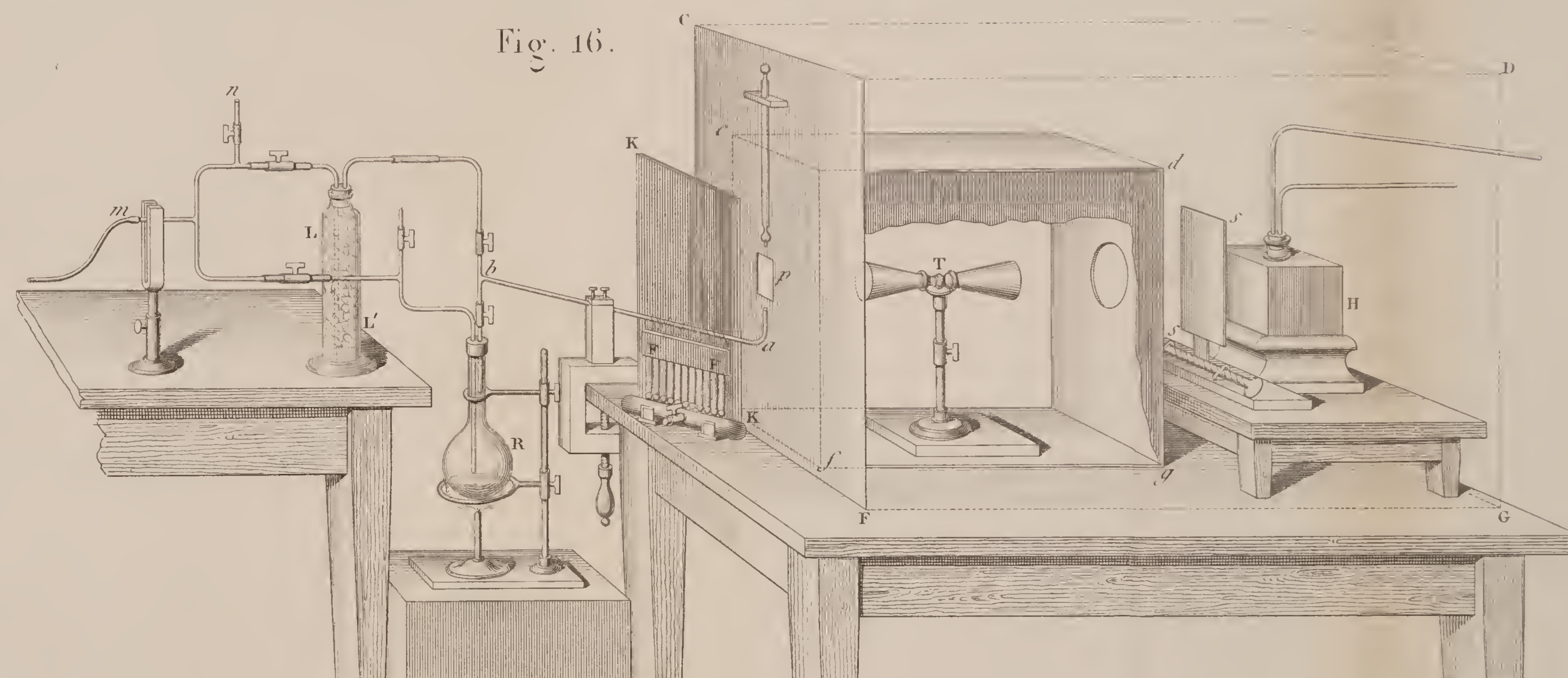
PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Nouvelle espèce de figures acoustiques, par M. Auguste Kundt.

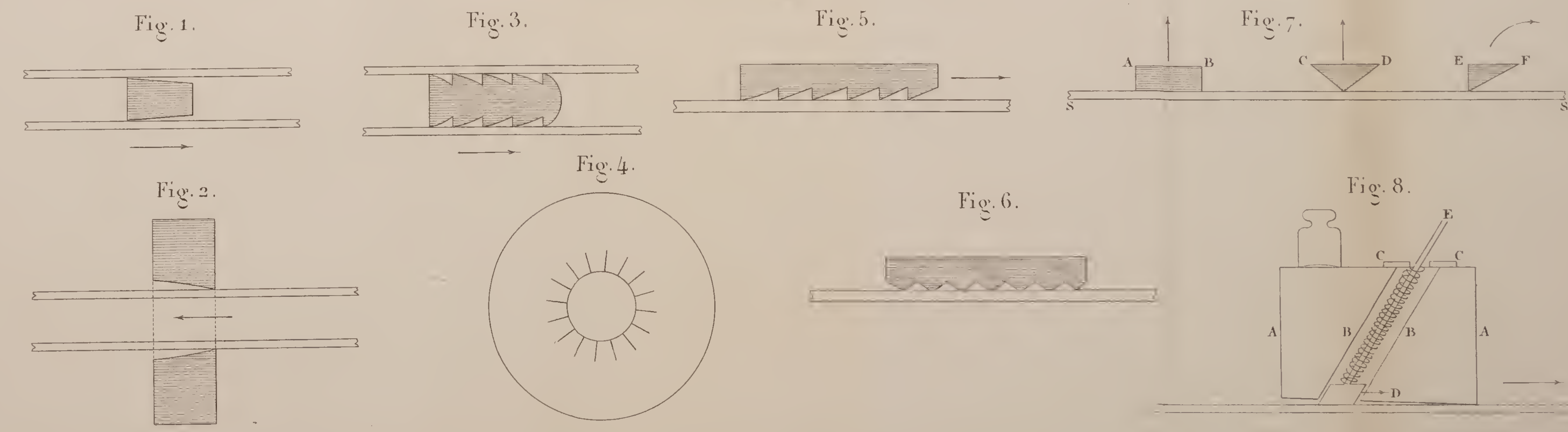




De l'influence de l'absorption de la chaleur sur la formation de la rosée, par M. G. Magnus.



Mouvement des corps élastiques sur les verges et les tubes vibrants, par M. Auguste Kundt.



Lequy imp. rue de la Bûcherie 1, à Paris.
Dulos sc.

Mémoire sur l'Erbine et sur l'Yttria,

par MM. T. Bahr et R. Bunsen.

Fig. 1.



Fig. 2. Erbine.

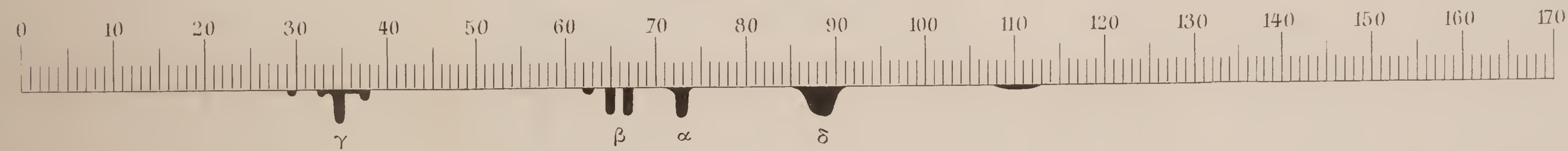


Fig. 3. Erbine.

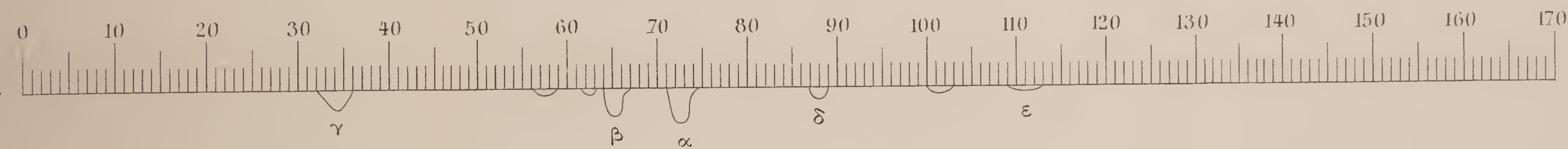


Fig. 4. Didyme.



Fig. 5. Didyme.

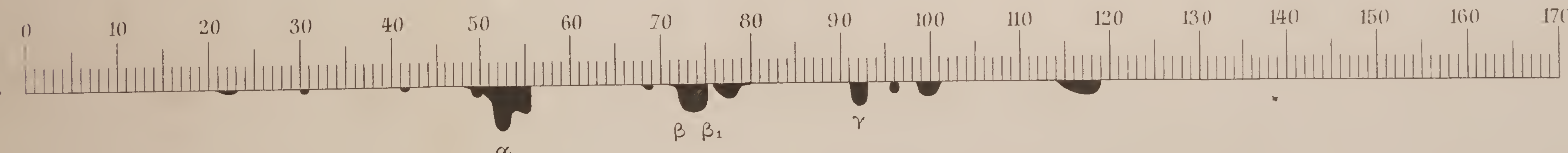
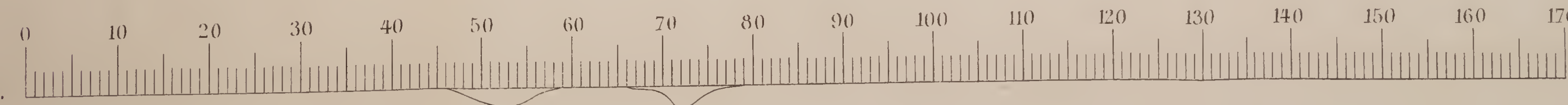


Fig. 6. Didyme.



Fig. 7. Didyme.



Legay, imp., rue de la Bûcherie, 1, à Paris.
Dulos, sc.